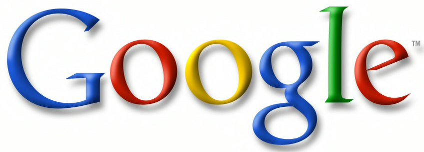
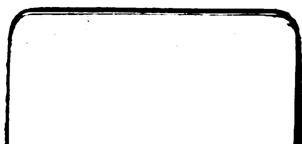



SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868



Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

physischen Wissenschaften

von

Jacob Berzelius.

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften, den 31. März 1832.

Aus dem Schwedischen übersetzt

von

F. Wöhler.

Zwölfter Jahrgang.

Tübingen,
bei Heinrich Laupp.
1833.

Inhalt.

Physik und Chemie.

Mineralogie.

Pflanzenchemie.

Thierchemie.

Geologie.

Physik und Chemie.

Schall. Gränze der Hörbarkeit tiefer Töne.

Savart, dessen Untersuchung über die Hörbarkeit hoher Töne ich im letzten Jahresberichte p. 2. anführte, hat dieselbe auch in Beziehung auf die tiefen Töne fortgesetzt *). Man nahm an, die geringste Anzahl einfacher Schwingungen, die zu einem zusammenhängenden Ton verschmelzen könne, sei 32 in der Sekunde, und diefs sei also der tiefste hörbare Ton; allein es ist klar, dafs wenn man Töne hervorbringen könnte, bei denen ein jeder Schwingungs-Eindruck länger als $\frac{1}{16}$ Sekunde dauerte, diese Töne noch tiefer sein würden. Diefs zu bewerkstelligen, bediente er sich einer ähnlichen Vorrichtung, wie für die hohen Töne. Wenn ein gezahntes Rad mit einer gewissen Geschwindigkeit umgedreht, und ein Kartenblatt nahe daran und vertikal auf die Ebene des Rades gehalten wird, jedoch so, dafs es nicht von den Zähnen des Rades getroffen werden kann, so mufs offenbar ein jeder Zahn auf der einen Seite der Karte Luft zusammenpressen, und auf der andern Seite sie verdünnen; zwischen diesen beiden findet ein Augenblick statt, wo das Gleichgewicht wieder hergestellt ist, nämlich der Augenblick, wo der Zahn an dem Rande der Karte vorbeigeht. Die Wiederherstellung die-

*) Annales de Chimie et de Physique. XLII. 69.

ses Gleichgewichts ist von einem Tone begleitet, der aus derselben Ursache entsteht, wie der Ton, der entsteht, wenn man von einem Federköcher plötzlich den Deckel abzieht.

Es kam nun darauf an, einen jeden dieser Töne so lange anhaltend zu machen als möglich, um, mit Verminderung ihrer Anzahl in einer gegebenen Zeit, einen ausgehaltenen Ton zu behalten. Diefs wurde auf die Weise bewerkstelligt, dafs eine Eisenstange von $2\frac{1}{2}$ Fufs Länge, 2 Zoll Breite und 6 Linien Dicke an eine rotirende Achse befestigt wurde, die sie in der Mitte der breiteren Seite schnitt. Als diese nun in eine rotirende Bewegung versetzt wurde, während auf jede Seite der Achse dünne Brettchen hinlänglich fest und so gesetzt wurden, dafs die rotirende Eisenstange nahe daran vorbeiging, ohne sie aber zu berühren, entstand ein so starker Ton, dafs weder menschliche Stimmen noch Orgelpfeifen davor gehört werden konnten. Nach einem Mittel aus dem Urtheil mehrerer Personen, wurde babei ein ausgehaltener Ton von 14 bis 16 einfachen Schwingungen in der Minute erhalten. Allein es ist klar, bemerkt Savart, dafs wenn man die Eisenstange verlängert, und folglich der Eindruck eines jeden einzelnen Stofses länger dauert, man eine geringere Anzahl einzelner Schwingungen bedarf. Hieraus scheint zu folgen, dafs es keine Grenze der Hörbarkeit sowohl von tiefen als hohen Tönen geben möchte, wenn man bei den ersteren den Eindruck auf das Gehörorgan von jedem einzelnen Stofse, woraus der Ton gebildet wird, verlängern, und bei den letzteren hinreichend verkürzen könnte.

Leitung des Schalles

Wheatstone *), dessen Versuche über die sogenannte Polarisation des Schalles im Jahresbe-

*) Journal of the Royal Institution. II. 223.

richt 1825 p. 3. angeführt worden, hat einige Versuche beschrieben, die zum Endzweck hatten, vermittelst eines starren Metalldrathes musikalische Töne von einem Instrument auf ein anderes zu übertragen. Leitet man z. B von einem Fortepiano einen Metalldrath, rechtwinklig von dem Resonanzboden des Instruments und in einiger Entfernung von dem Stege, zu einem andern Fortepiano, einer Guitarre oder Mandoline u. dgl., und zwar ebenfalls rechtwinklig, auf den Resonanzboden, so wiederholt das letztere Instrument die Töne, welche von dem ersteren hervorgebracht werden; befinden sich beide in verschiedenen Zimmern eines Hauses, so hört man das secundäre Instrument tönen, ohne etwas von dem unmittelbaren Ton desjenigen Instrumentes zu hören, auf welchem gespielt wird. Geht der Drath durch zwei Wohnungen, so hören die Personen, welche sich in dem Zimmer der zwischenliegenden Wohnung befinden, durch die der Drath geführt ist, nicht mehr von den Tönen, als auf gewöhnlichem, unmittelbarem Wege zu ihnen gelangen kann, d. h. eben so wenig, wie wenn der Drath gar nicht vorhanden wäre. Wenn der tonleitende Drath gebogen werden muſs, so pflanzt er zwar den Ton noch fort, allein in dem Maaſse schwächer, je mehr sich die Biegung einem rechten Winkel nähert (gleich viel ob der Winkel scharf oder abgerundet sei); allein darüber hinaus nimmt der Ton wieder zu in dem Maaſse, als der Winkel spitzer wird, so daſs er fast unvermindert gehört wird, wenn der umgebogene Theil mit dem andern parallel ist.

durch feste lineare Leiter.

Durch eine eigne, sehr einfache Vorrichtung hat Cagniard-Latour *) gezeigt, daſs man in

Hydraulischer Ton.

*) Le Lycée, 15. Dec. 1831.

Wasser Töne hervorbringen kann vermittelst einer Pfeife, von etwas anderer Einrichtung, als die gewöhnlichen sogenannten Sifflets haben. Er nennt diese Pfeife Conduit Siffleur, und der Versuch wurde unter Wasser mittelst einer an die Pfeife angebundenen Cautschuckblase gemacht, indem diese abwechselnd zusammengedrückt wird und sich wieder ausdehnt. Indem er, wiewohl auf indirectem Wege, eine Vergleichung zwischen den hydraulischen Tönen folgender Flüssigkeiten anstellte, fand er, daſs, unter übrigens gleichen Umständen, von einer 20 Zoll hohen Säule, folgende Anzahl von Schwingungen in der Sekunde erhalten werden:

Reines Wasser	1,478
Alkohol von 36° Baumé	1,400
Lösung von Chlorcalcium von 13° .	1,488
Schwefelsäure von 66°	1,280
Salzsäure von 21°	1,472
Quecksilber	640

Der Ton von letzterem war trompetenartig.

Eigne Art von Klangfiguren.

Bei seinen Versuchen über die sogenannten Klangfiguren hatte Chladni bemerkt, daſs leichte Körper, wie die abgeschabten Pferdehaar-Theilchen vom Violinbogen, Lycopodium u. dgl., ganz andere Figuren bildeten, wie schwerere, namentlich Sand, der stets von den am stärksten erschütterten Stellen auf die ruhenden zurückgeworfen wurde, während dagegen die leichteren Körper sich gerade auf den ersteren sammelten. Die Erklärung dieses Verhaltens war nicht befriedigend. Durch eine Reihe gut ausgeführter Untersuchungen hat nun Faraday *) gezeigt, daſs die von leichten Körpern gebildeten

*) Philosophical Magazin and Annals of Philosophy, X. 42. Phil. Transact. of the Royal Soc. 1831. p. 1.

Figuren in Folge der Strömungen entstehen, welche der tönende Körper in der Luft oder dem umgebenden Medium erregt; dafs also Luftströme die leichten Körper nach andern Richtungen führen, als wohin die Bewegung des tönenden Körpers sie zu führen strebt, und wohin die schwereren, deren Bewegung nicht von der Luft bestimmt wird, geworfen werden. So fand er, dafs im luftleeren Raum sich Lycopodium wie Sand verhielt, und auf einer unter Wasser tönenden Scheibe verhielt sich der Sand wie das Lycopodium in der Luft, weil die Strömungen im Wasser die Bewegung des Sandes bestimmten.

In einem ganz interessanten Anhang zu dieser Abhandlung führt Faraday Untersuchungen über diejenigen Bewegungen an, die auf der Oberfläche von Flüssigkeiten entstehen, mit denen ein tönender Körper in Berührung gesetzt wird. In Betreff des Näheren mufs ich auf die Abhandlung verweisen.

Töne durch Berührung eines erhitzten Metalles mit einem kalten.

Eine eigenthümliche Art der Hervorbringung von Tönen ist von Trevellyan beobachtet worden. — Derselbe fand, dafs wenn ein vierseitiges Stück Eisen (a poker) an dem einen Ende mäfsig erhitzt, mit diesem heifsen Ende auf ein Stück Blei und mit dem kalten auf die Ebene, worauf das Bleistück lag, gelegt wurde, beim Erkalten ein Ton entstand. Faraday *) hat gezeigt, dafs diefs, unter gleichen Umständen, auch mit anderen Metallen als Blei und Eisen statt findet. Die Ursache des Tones schreibt er einer Erschütterung zu, in welche das Metall dadurch versetzt wird, dafs der Punkt auf dem Blei oder dem kalten Metalle, der am stärksten erhitzt wird,

*) Edinburgh Journal of Science. N. S. VI. 141. Journ. of the Roy. Inst. II. 119.

sich hervorhebt und in Folge der Ausdehnung zur Seite schiebt, wodurch ein anderer Punkt in bessere Berührung kommt, stärker erwärmt wird und in seiner Stellung sich auf gleiche Weise verändert. Indem dergestalt das erhitzte Metall, in unendlich kleinen Zeiträumen, von einem Punkt der einen Seite auf einen anderen Punkt der anderen Seite geworfen wird, entsteht der Eindruck eines zusammenhängenden Tones.

Tönen des Phosphors beim Erstarren.

Cagniard-Latour *) beschreibt einen Versuch, wobei durch Erstarren von Phosphor ein Ton entsteht. Man bringt einige Grammen Phosphor in eine weite, an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre von etwa 18 bis 20 Zoll Länge, gieſst dann warmes Wasser darauf, so daſs der Phosphor schmilzt und die Röhre fast damit angefüllt ist. Stellt man sie nun auf einen Resonanzboden, z. B. von einem Clavier, so hört man in dem Augenblick, wo der Phosphor erstarrt, einen schnell vorübergehenden Ton, ganz ähnlich dem, der entsteht, wenn die mit Wasser gefüllte Röhre dadurch tönend gemacht wird, daſs man sie der Länge nach mit einem nassen Tuche reibt.

Licht. Neue Analyse des prismatischen Farbenbilds.

Die durch die Brechung im Prisma entstehende Zertheilung des Lichtes in Farben ist verschiedentlich erklärt worden. Newton betrachtete das farblose Licht als das Product der 7 verschieden gefärbten einfachen Lichtstrahlen, wovon ein jeder eine ungleiche Brechbarkeit besäſse. Der Umstand, daſs 4 dieser Grundfarben durch Vermischung von zweien der 3 übrigen hervorgebracht werden kann, hat immer die Vermuthung unterhalten, daſs diese drei, nämlich Roth, Gelb und Blau, die eigentlichen

*) Le Lycée, 24. Nov. 1831.

Hauptfarben im Farbenbilde seien, durch deren Vermischung alle übrigen Farben entstehen. Die Versuche, diese letztere Ansicht zu beweisen, gegen Newton's Gründe für die Annahme von 7 Hauptfarben, sind gewöhnlich mehr oder weniger ungünstig ausgefallen. Neuerlich aber hat Brewster *) über diesen Gegenstand eine Aufklärung gegeben, die das Verhalten in das rechte Licht zu stellen scheint. Nach seiner Analyse des prismatischen Farbenbildes besteht dasselbe nur aus den 3 Hauptfarben, Roth, Gelb und Blau, die 3 Spectra von gleicher Länge bilden, und die alle drei genau auf dieselbe Stelle fallen. Diese 3 Spectra haben die Eigenschaft, dafs die Intensität des Lichts von dem einen Ende bis zu einem gewissen Punkte zunimmt, wo sie in ihrem Maximum ist, und dann gegen das andere zu wieder abnimmt. Der Punkt, welcher dem Maximum entspricht, fällt bei jeder einzelnen Farbe auf verschiedene Stellen, und die Zunahme vom Ende bis zum Maximum ist nicht gleichförmig oder für jede Farbe gleichartig. Brewster hat dieses Verhalten dadurch anschaulich gemacht, dafs er jedes einzelne Spectrum durch eine krumme Linie darstellt. Aus diesem Diagramm folgen sichtlich einige nothwendige Eigenschaften des prismatischen Lichtes, deren Wirklichkeit Brewster auch auf experimentalem Wege dargelegt hat. So hat er gezeigt, dafs sich auf jedem Punkt des Spectrums eine Portion farbloses Licht befinden müsse, dadurch entstanden, dafs, bei der Erstreckung aller 3 Spectra über dieselbe Oberfläche, so viel farbloses Licht entstehen mufs, als aus der auf dieser Stelle befindlichen geringsten Menge farbigen Lichts, mit richtig proportionirten

---

*) Edinb. Journ. of. Science. N. S. V. 197.

Mengen der andern beiden, hervorgebracht werden kann, und dafs dieses Licht, da es aus gefärbten Strahlen von vollkommen gleicher Brechbarkeit zusammengesetzt ist, nicht weiter in Farben gebrochen werden kann. Um dieses farblose Licht für sich aufzusammeln, liefs er das gemischte Licht durch durchsichtige Körper von bestimmten Farben gehen, d. h. durch Körper, welche das Vermögen besitzen, Strahlen von gewissen Farben nicht hindurchzulassen, wozu er theils Glas, theils getrockneten klaren Leim (coloured transparent wafers), theils Oele oder die wäfsrigen Lösungen gefärbter Stoffe nahm. Auf diese Weise erhielt er das weifse Licht von seiner farbigen Beimischung isolirt, und konnte dadurch factisch seine Unveränderlichkeit in allen den Fällen darlegen, wo das gewöhnliche farblose Licht in Farben gebrochen wird. — Auf ähnliche Weise glückte es ihm, die Erstreckung eines jeden einzelnen Farbenbildes über die ganze Oberfläche des gemeinschaftlichen Spectrums zu erweisen. Diese Betrachtungen sind die Grundlage zu einer Menge neuer Untersuchungen über die Eigenschaften des Lichts geworden, womit die Lehre vom Licht ohne Zweifel später bereichert werden wird.

Brewster macht bei dieser Gelegenheit auf eine nicht selten vorkommende physiologische Erscheinung aufmerksam, dafs nämlich gewisse Personen die Farben mit solcher Unsicherheit sehen, dafs sie nicht zwei Farbennüancen von einander unterscheiden können, besonders nicht diejenigen, welche mehr oder weniger Roth eingemischt enthalten. Nimmt man an, dafs für solche Personen das rothe Farbenbild nicht wahrnehmbar sei, sondern nur das blaue und gelbe, so lassen sich alle Einzelnheiten die-

ser Unvollkommenheit im Sehorgan ganz einfach erklären *).

Neues Phänomen, gegen die Emanationstheorie streitend.

Airy **) hat die Bemerkung gemacht, daſs die Erklärung der Brechung des Lichts in farbige Ringe, nach Newton's Annahme der abwechselnden Neigung der Strahlen leicht hindurchzugehen oder leicht reflectirt zu werden, einer experimentalen Prüfung der Art unterworfen werden kann, daſs die Unrichtigkeit derselben vollständig dargelegt wird. Nach der Undulationstheorie erklärt man diese Erscheinung bekanntlich mit Interferenz. Ein Experimentum crucis ist, wenn man eine Art Licht erhalten kann, welches von der einen Seite der dünnen Luftschicht, worin sich die farbigen Ringe zeigen, reflectirt werden kann, und von der andern nicht. So lange der Versuch auf die gewöhnliche Weise angestellt wird, daſs man nämlich eine Glaslinse auf eine Glasscheibe legt, so daſs beide Seiten Glas sind, so kann keine Portion vom Licht eliminirt werden; legt man aber eine Linse auf eine Metallfläche, und ist das auffallende Licht polarisirt und in dem polarisirenden Winkel, so dürfen nach der Undulationstheorie keine Ringe entstehen, während solche dagegen nach der Emanationstheorie sichtbar werden müssen. Wird der Einfallswinkel nach und nach verändert, so müssen anfangs Ringe erscheinen, nachher verschwinden und darauf wiederkommen, allein mit den Complementfarben. Alles dieſs traf

*) Dalton nimmt an (a. a. O. p. 88.), daſs in den Augen der mit diesem Sehfehler behafteten Menschen die Glasfeuchtigkeit gefärbt sei, so daſs sie weder rothes noch grünes Licht hindurchlasse. Letzteres würde dann heiſsen: weder mit Blau noch mit Gelb gemischtes Licht.

**) Phil. Mag. and. Ann. X. 141.

bei Anstellung des Versuchs ein, wie es nach der Undulationstheorie vorauszusehen war.

Nobili's farbige Ringe.

Nobili *) hat Betrachtungen über die farbigen Ringe publicirt, über deren Entstehung auf electrochemischem Wege im Jahresberichte 1829 p. 18. das Nähere angeführt ist. Er nennt diese Art Farben-Erscheinung *Metallochromi*, und vergleicht die Beschaffenheit der Farben in den auf einander folgenden Ringen mit den Farben, die in den bekannten Newton'schen Ringen entstehen, mit denen er die metallochromischen nicht übereinstimmend gefunden hat. In Betreff seiner Ideen hierüber mufs ich auf seine Abhandlung verweisen, und will hier nur bemerken, dafs Nobili's Meinung, als betrachte ich die durch Erhitzen auf polirten Metallen entstehenden Häutchen für Suboxyde, auf einem Mifsverständnifs beruht, und dafs Nobili's Erklärung, diese Farben entständen durch eine dünne Schicht von Sauerstoff, die sich auf das Metall gelagert habe, ohne sich damit zu verbinden, gewifs nicht annehmbar ist. Zuletzt hat Nobili **) gezeigt, dafs diese Ringe, oder richtiger die dünnen Häutchen, durch welche sie hervorgebracht werden, die Eigenschaft besitzen, das Licht zu polarisiren.

Elliptische Polarisation des Lichts.

Brewster, durch dessen wichtige Arbeiten, wie wir so eben sahen, die Lehre vom Licht noch immer die gröfsten Bereicherungen gewinnt, hat in einer besonderen Abhandlung ***) die Gesetze und Erscheinungen eines Polarisations-Verhältnisses bei der Brechung gegen Metallflächen untersucht und be-

---

*) Neues Jahrbuch für Chemie und Physik. 1831. I. 406. III. 57. und 197.

**) A. a. O. p. 207.

***) Poggendorff's Annal. XXI. 219.

schrieben, welches er elliptische Polarisation nennt. Indem ich mich auf die im vorigen Jahresberichte p. 4. angegebenen Gründe berufe, mufs ich mich hier mit Hinweisung auf die Abhandlung begnügen. Die Sache ist nicht neu; die Grundlage zu dieser Entwickelung ist in der von Brewster schon 1815 entdeckten Thatsache enthalten, dafs ein Strahl von polarisirtem Licht, durch successive Brechungen von Silber oder Gold, in Complementfarben zerlegt werden kann.

Gesetz für die Modificationen, die polaris. Licht durch Brechung erhält.

Eine schon ältere Arbeit vom verstorbenen Fresnel ist jetzt publicirt worden *); sie betrifft das Gesetz für die Modificationen, die das polarisirte Licht durch Brechung erhält; sie steht in nahem Zusammenhang mit der vorhergehenden Arbeit, und gestattet, gleich dieser, keinen leichtfafslichen Auszug.

Polarisation des Lichts in Krystallen.

Ueber die Polarisation des Lichts in krystallisirten Körpern haben wir Arbeiten erhalten: 1) Von A. Seebeck **) über die Polarisationswinkel im Kalkspath, wodurch dieser junge Naturforscher theils ältere Angaben von Brewster bestätigt, theils manches Neue hinzugefügt hat. 2) Von Airy ***) über die Natur eines Lichtstrahls, der beim Durchgang durch einen Quarzkrystall polarisirt worden ist, verglichen mit dem Verhalten des Kalkspaths. Das so merkwürdig abweichende Verhalten von andern Krystallen, welches die Quarzkrystalle in sogenanntem circulär polarisirten Licht zeigen, hat schon lange die Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Airy hat diese Verschiedenheit durch die Annahme zu erklären ge-

---

*) Annales de Chimie et de Physique. XLVI. 225.

**) Poggend. Annal. XXI. 290.

***) Ed. Journ. of Science. V. 274. Pogg. Ann. XXXIII. 204.

sucht, dafs in dem Quarz zwei elliptisch polarisirte Lichtbündel entstehen, der eine rechts, der andere links; und die auf diese Annahme gegründeten Berechnungen stehen mit den eben so sonderbaren als verwickelten Lichtphänomenen, welche unter den genannten Verhältnissen von Quarzkrystallen hervorgebracht werden, in Uebereinstimmung. — 3) In einem Aufsatz über die optische Structur des Amethysts, hat Marx*) gezeigt, dafs das optische Verhalten dieses Minerals anders ist als bei den gewöhnlichen Quarzkrystallen. Diefs ist aber nicht eine Folge des färbenden Stoffes im Amethyst, sondern ist auch der Art farblosen Quarz eigenthümlich, dessen Bruchflächen eine Menge feiner, wellenförmiger Linien zeigen, wodurch namentlich die brasilianischen Amethyste und Quarze characterisirt sind. Diese werden dabei auch von einer Stahlspitze geritzt, die nicht hart genug ist, um einen gewöhnlichen Quarzkrystall zu ritzen.

Mikroskope und optische Instrumente.

Ueber Mikroskope haben namentlich englische Gelehrte mehrere Artikel publicirt, mit deren bloſser Erwähnung ich mich aber hier begnügen mufs.

Potter**) hat die Construction und besonders die Erleuchtung des Newton'schen Mikroskops verbessert, und empfiehlt es vor den anderen den Naturforschern. Brewster***) hat über die beste Beleuchtungsweise der Objecte Vorschriften gegeben. Lister †) hat verschiedene, auf die Verbesserung zusammengesetzter Mikroskope anwendbare Eigenschaften achromatischer Objectivgläser an-

*) Neues Jahrb. für Ch. u. Ph. 1831. I. 1.

**) Eding. Phil. Journ. VI. 61.

***) A. a. O. p. 83.

†) A. a. O. V. 169. 249.

gegeben, und Goring *) hat den Einfluſs des monochromatischen Lichts beim Gebrauche von Mikroskopen, so wie den Achromatismus und die sphärische Aberration in dem Okularstück der Teleskope, abgehandelt.

Phosphorescenz der Körper durch electrische Schläge.

Im letzten Jahresberichte p. 10. erwähnte ich einiger von Pearsall angestellter Versuche, welche die schon früher bekannte Eigenschaft des electrischen Funkens, manchen Körpern das Vermögen zu ertheilen, nach gelinder Erwärmung im Dunkeln leuchtend zu werden oder, wie man es zu nennen pflegt, zu phosphoresciren, bestätigt haben. Diese Versuche sind fortgesetzt worden **), und zwar mit Resultaten, die hier in der Kürze angeführt zu werden verdienen. Nicht allein solche Körper, die in ihrem fossilen Zustande die Eigenschaft haben, zu phosphoresciren, sondern auch andere können durch electrische Schläge diese Eigenschaft bekommen. Als Beispiele hiervon werden mehrere Arten von kohlensaurem Kalk, calcinirte Fischknochen und Schneckenschalen angeführt.

Bei solchen, die schon in ihrem natürlichen Zustande phosphoresciren, wird diese Eigenschaft durch Electricität erhöht. Diejenigen, welche durch zu starkes Erhitzen dieselbe verloren und durch electrische Schläge wieder bekommen haben, phosphoresciren dann selten mit eben so gefärbtem Licht wie vorher. Inzwischen hängt die Farbe viel vom (wenn ich so sagen darf) Lichtreichthum des phosphorescirenden Körpers ab; denn er fand, daſs derselbe Körper nach einigen electrischen Schlägen schwach leuchtete, z. B. mit purpurfarbenem Licht,

---

*) Edinb. Phil. Journ. V. 52.

**) Journal of the Roy. Soc. I. 267.

nach mehreren stärker und mit grünem Licht, und nach 100 Schlägen, oder beim Maximum seiner Phosphorescenz, war das Licht fast weiſs. Das durch den electrischen Funken erlangte Vermögen, zu phosphoresciren, erhielt sich mehrere Monate lang. Bei dieser Gelegenheit fand es sich, daſs gefärbte Fluſsspathe, welche mit ihrem Vermögen zu phosphoresciren beim Erhitzen auch ihre Farbe verloren hatten, bei Wiederherstellung ihrer Phosphorescenz durch electrische Schläge, sich öfters, jedoch nicht immer, wieder färbten, wiewohl selten mit derselben Farbe, die sie zuvor hatten. Purpurfarbener, nicht erhitzter Fluſsspath wurde durch electrische Schläge dunkler gefärbt; der anders gefärbte aber wurde nicht verändert. Wenn sich geglühter Fluſsspath durch electrische Schläge färbte, so wurde die Farbe stärker an den Kanten und Ecken, sowie auch an den von Sprüngen gebildeten Kanten. Diese neu erhaltene Farbe verblich wieder leicht am Tageslicht. Die im natürlichen Zustand am stärksten gefärbten Fluſsspathe wurden auch durch Electricität am stärksten gefärbt. Die Farben variirten zwischen Roth, Lilla und Blau. Alle diese Versuche glückten auch, wenn die angewandten Proben in Glasröhren eingeschlossen waren. Mit dem durch Entladung der electrischen Säule erhaltenen Licht konnten sie zwar ebenfalls hervorgerufen werden, allein schwächer. Pearsall vermuthet, die Phosphorescenz beruhe auf einer inneren krystallinischen Structur, die sich jedoch auch in geschlämmtem Pulver erhalte, da solches beim Erhitzen phosphorescire, dieſs aber nach der Auflösung und Fällung nicht mehr thue. Er führt an, daſs Apatit, der stark phosphorescirt, nach Auflösung in Salzsäure und Fällung, diese Eigenschaft verliere und sie

durch den electrischen Funken nicht wieder erhalte; allein dabei scheint er vergessen zu haben, daſs das Gefällte ein anders zusammengesetztes Salz ist. — Er fand, daſs Fluſsspath, wenn man ihn in Salzsäure auflöst und durch Ammoniak wieder fällt, weder phosphorescirte, noch durch electrische Schläge diese Eigenschaft wieder erlangen konnte. Dagegen phosphorescirten kleine Krystalle, die sich beim Verdunsten der salzsauren Lösung gebildet hatten. Als Resultat seiner Versuche hatte v. Grotthuſs angegeben, daſs Fluſsspath, der sein Vermögen zu phosphoresciren noch besaſs, nach der Auflösung und Fällung dasselbe noch behalten hatte; daſs aber solcher, der es schon vorher verloren hatte, dasselbe nach der Auflösung und Fällung nicht wieder bekam.

Wärme. Leitung ders.

Duhamel *) hat die Lehre von der Leitung der Wärme, sowohl von einem Theil zu einem andern Theil in demselben Körper, als von einem Körper zu einem andern, mathematisch zu behandeln versucht. Diese Arbeit ist von der Natur, daſs in einem Bericht, wie dieser, keine Rechenschaft davon gegeben werden kann. Zufolge seiner Berechnungen über die Wärmeleitung glaubt er einen Fehler nachweisen zu können, der bei Bestimmung der Abkühlungszeiten vermittelst des Thermometers vorkommen kann **). Die Ursache des Fehlers liegt darin, daſs das Glas, während der Erwärmung oder Abkühlung der Thermometerkugel, in dem Medium, dessen Abkühlungs-Geschwindigkeit gemessen werden soll, nicht dieselbe Temperatur wie inwendig das Quecksilber hat; da aber das

*) Le Lycée. 3. Nov. 1831.

**) A. a. O. 8. Dec. 1831.

Thermometer vorher graduirt ist und die Temperatur des Glases und Quecksilbers im Gleichgewicht anzeigt, so kann die Angabe unmöglich richtig werden, wenn dieses Gleichgewicht noch nicht eingetreten ist.

Lamé und Clapeyron *) haben die Umstände berechenbar zu machen gesucht, welche bei der durch Abkühlung eintretenden Erstarrung einer liquiden Kugel statt finden, in der Absicht, diese Verhältnisse auf die allmälig zunehmende Abkühlung der Erde, und auf die Erstarrung der, aller Wahrscheinlichkeit nach, im Innern noch flüssigen Masse anzuwenden. Ich verweise deshalb auf die Abhandlung.

Mitteltemperaturen auf der Erde.

Brewster **) hat eine interessante Untersuchung über die Mitteltemperaturen auf unserem Erdball angestellt. Wenn diese von dem erwärmenden Einfluſs der Sonne abhängen, so ist es klar, daſs es ein gewisses allgemeines Gesetz geben müsse, nach welchem sie vertheilt sind. Ein solches aufzufinden, versuchte schon Mayer, und Lichtenberg berechnete nach Mayer's Formel die gemachten Beobachtungen, woraus jedoch hervorgeht, daſs die Formel auf einem unrichtigen Grund beruht, indem das Resultat der Rechnung fast überall voraussetzt, daſs durch die Beobachtung die Temperatur um einige Grade zu hoch angegeben sei. Brewster hat eine andere versucht, und hat gefunden, daſs die Beobachtungen, von dem Aequator über Europa, mit der Annahme, daſs die Mitteltemperatur mit dem Cosinus der Breite variire, gut übereinstimmen. Wird dann, nach v. Humboldt, die

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 250.

**) Edinb. Journal of Science. N. S. IV. 300.

die Mitteltemperatur am Aequator zu 81°,5 Fahrenh. (oder 20°,14 C.) angenommen, so ist die Formel T=20,14 cos. Lat. Eine vergleichende Aufstellung von beobachteten und berechneten Mitteltemperaturen von 30 Orten zwischen dem Aequator und Uleåborg stimmt so nahe hiermit zusammen, dafs sie nach einer Mittelzahl keinen gröfsern Fehler als 0,8 von einem Fahrenheit'schen Grad für jede Beobachtung voraussetzt. Fügt man nun hinzu, dafs das Resultat der Berechnung nur mit der Mitteltemperatur von, über die Meeresfläche wenig erhöhten Orten übereinstimmen kann, so scheint die Formel als richtig angenommen werden zu können. Für Punkte, die sich theils hoch in die Atmosphäre erheben, und für solche, deren Temperatur von grofsen und fortdauernden Strömungen im Weltmeere abhängen, die aus wärmeren oder kälteren Zonen grofse Massen Wassers wegführen, dessen Temperatur auf die der Atmosphäre und des angränzenden Landes Einflufs hat, kann natürlicher Weise keine passende Formel aufgefunden werden. Ich übergehe darum den letzteren Theil von Brewster's Arbeit, worin er die grofsen Abweichungen vom Resultat der Formel behandelt, wie sie von in Amerika und in den Hochlanden Asiens gemachten Beobachtungen angedeutet werden, und die er unter eine gewisse Regel zu bringen sucht durch Annahme von zweien Kältepolen, wo die Mitteltemperatur noch niedriger als am Pol selbst (=—20°) sein, und deren Lage ziemlich nahe mit den beiden bisher angenommenen, magnetischen Nordpolen zusammentreffen soll.

Spec. Wärme der Metalle.

Ueber die spec. Wärme der Metalle hat Potter *) Versuche angestellt, auf die Art, dafs be-

*) Edinb. Journ. of Sc. N. S. V. 75. VI. 168.

stimmte Quantitäten durch Wasser von einer gewissen Temperatur zu einer anderen abgekühlt wurden. Einige seiner Resultate stimmten mit denen von Dulong und Petit überein, andere nicht, was diesen, allem Anschein nach, weniger geübten Experimentator veranlaſste, über die Arbeit seiner Vorgänger ein ungünstiges Urtheil zu fällen. Johnston *) hat die Unvollständigkeit der angestellten Untersuchungen erwiesen, zu denen Potter z. B. gemünztes Silber und Gold genommen, und wobei er nicht angegeben hatte, auf welche Weise er sich von der Reinheit der übrigen Metalle überzeugt habe, ungeachtet er in seiner Abhandlung in eine Discussion über das Verhältniſs der spec. Wärme zu den Atomgewichten eingeht. Nach Kenntniſsnahme der von Johnston gemachten Bemerkungen, hat Potter neue Versuche publicirt, nach denen seine Resultate besser mit denen von Dulong und Petit übereinstimmen, wiewohl sie noch immer in Betreff der drei Metalle: Gold, Wismuth und Blei, noch etwas, jedoch weniger als zuvor, davon abweichen. Folgende Tabelle diene zur Vergleichung:

	P.	D. & P.
Eisen	0,113 à 114	0,1100
Kupfer	0,096	0,0949
Zink	0,094	0,0927
Silber	0,059	0,0557
Zinn	0,056	0,0514
Antimon	0,052	0,0507
Gold	0,034	0,0298
Quecksilber	0,033	0,0330
Wismuth	0,033	0,0288
Blei	0,032	0,0293

*) Edinb. Journ. of Sc. N. S. V. 278.

Alles, was sich also über **Potter's** Versuche sagen läfst, ist, dafs sie die von **Dulong** und **Petit** bestätigen, nicht aber, dafs sie dieselben berichtigen in den Zahlen, worin sie davon abweichen. — Wahrscheinlich wird man künftig die Zahlen dieser Reihe vollkommen genau erhalten können, durch Berechnung aus den Atomgewichten oder einfachen Brüchen davon.

Spec. Wärme des Wassers bei ungleich. Temperat.

Untersuchungen über die specifische Wärme der Körper sind, mit der Aussicht auf viel versprechende Resultate, von **Neumann** in Königsberg begonnen worden *). Er suchte die Art Veränderung in der spec. Wärme zu bestimmen, welche das Wasser durch Temperatur-Aenderung erlangt. Das Resultat dieser Versuche, denen er jedoch noch nicht den Grad von Genauigkeit gegeben zu haben glaubt, dessen sie fähig seien, ist, dafs die Veränderung in der aufgenommenen Wärmemenge sehr geringe ist, und dafs sie mit der Temperatur zunimmt. Jedoch ist die spec. Wärme des Wassers bei +100°, verglichen mit seiner spec. Wärme bei 0° als Einheit, nicht mehr als 1,0176.

Von noch höherem theoretischen Werth ist seine Untersuchung über die spec. Wärme von Mineralien **). Diese Untersuchung, die mit grofser Aufmerksamkeit auf alle die Umstände, welche irre führen können, ausgeführt zu sein scheint, ist auf eine grofse Anzahl von Mineralien ausgedehnt worden. In Betreff der einzelnen Zahlen, welche ihre spec. Wärme ausdrücken, verweise ich auf seine Tabelle; hier glaube ich nur auf das Resultat aufmerksam machen zu müssen, welches ungezwungen

*) **Poggend.** Annal. XXIII. 40.

**) A. a. O. p. 1.

aus dieser Untersuchung hervorzugehen scheint, dafs das von Dulong und Petit gefundene Verhältnifs zwischen den Atomgewichten und der specifischen Wärme einfacher Körper auch für zusammengesetzte Körper gilt, in der Art, dafs ihr Atomgewicht, multiplicirt mit ihrer spec. Wärme, dieselbe Summe gibt für, aus derselben Anzahl einfacher Atome zusammengesetzte Körper.

Folgende, aus Neumann's Abhandlung entnommene Beispiele werden diefs erläutern:

1. Oxyde aus einem Atom Radical und einem Atom Sauerstoff.

Oxyd.	Atomgewicht.	Gefundene spec. Wärme.	Product d. Multiplicat. beider.	Berechnete spec. Wärme.	Abweichung d. Rechnung vom Versuch.
Talkerde . . .	2,58	0,276	0,712	0,264	+0,012
Quecksilberoxyd .	13,65	0,049	0,671	0,050	—0,001
Zinkoxyd . . .	5,03	0,132	0,664	0,136	—0,004
Kupferoxyd . .	4,957	0,137	0,680	0,138	—0,001
			0,682		

2. Schwefelmetalle aus einem Atom von jedem Element.

Schwefelmetall.	Atomgewicht.	Gefundene spec. Wärme.	Product d. Multiplicat.	Berechnete spec. Wärme.	Abweichung d. Rechnung vom Versuch.
Zinnober	14,66	0,052	0,762	0,052	—
Realgar (aus Persien)	6,71	0,1132	0,760	0,113	+0,0002
Bleiglanz	14,95	0,053	0,791	0,051	+0,002
Blende	6,04	0,115	0,695	0,125	—0,010
			0,752		

Bei diesen, wo das zweite und vierte etwas sehr abweichend sind, ist zu erinnern, dafs der Versuch mit Mineralien angestellt wurde, und dafs er nur dann mit der Rechnung pünktlich übereinstimmend wird, wenn die Masse derselben frei von fremden Verbindungen ist.

3. Oxyde aus 2 Atom. Radical und 3 Atom. Sauerstoff.

Oxyd.	Atomgewicht.	Gefundene spec. Wärme.	Product d. Multiplicat. beider.	Berechnete spec. Wärme.	Abweichung d. Rechnung vom Versuch.
Eisenoxyd	9,78	0,169	1,652	0,184	—0,015
Mennige	28,89	0,0616	1,779	0,062	—
Chromoxyd	10,03	0,196	1,963	0,180	+0,016
			1,798		

4. Schwefelsaure Salze.

Salze.	Atomgewicht.	Gefundene spec. Wärme.	Product d. Multiplicat. beider.	Berechnete spec. Wärme.	Abweichung d. Rechnung vom Versuch.
Schwefelsaurer Baryt .	14,58	0,1088	1,586	0,1088	—
Schwefelsaurer Kalk .	8,57	0,1854	1,589	0,1850	—
Schwefelsaurer Strontian	11,48	0,1356	1,557	0,1380	—0,0024
Schwefels. Bleioxyd .	18,96	0,0848	1,607	0,0836	+0,0012
			1,585		

Die Uebereinstimmung ist höchst merkwürdig hier. Inzwischen finden sich hier, wie bei den einfachen Körpern, noch unerklärliche Abweichungen. Die Thonerde stimmt nicht mit dem Eisenoxyd überein. Eine Fortsetzung dieser Forschungen von einem mehr theoretischen Gesichtspunkt aus, und mit Anwendung vollkommen reiner Materialien, dürfte von dem höchsten Interesse werden.

Wasserdampf von ungleich erhitzten, in Wasser gesenkten Metallen.

Johnson *) hat eine Vergleichung angestellt zwischen der Menge von Wasserdampf, die sich von, zu ungleichen Temperaturen erhitzten und in Wasser getauchten Metallen, entwickelt, mit Rücksicht auf die Anwendbarkeit der Resultate auf Dampfmaschinen. Er fand, daſs Eisen, wenn es bis zur guten Weiſsglühhitze erhitzt und in Wasser gesenkt wird, in einem gleichen Zeitraum weniger Wasserdampf entwickelte, als Eisen, welches mit einer Hitze eingesenkt wurde, daſs es beim Tageslicht eben glühend erschien. Guſseisen gibt jedoch mehr Dampf als Schmiedeeisen. Das von Rothglühhitze bis zu +100° abgekühlte Schmiedeeisen gibt 0,1111 seines Gewichts Wasserdampf, oder 9 Th. Eisen verwandeln 1 Th. Wasser in Dampf; allein Guſseisen gibt 0,1212, oder 1 Th. Wasserdampf von 8¼ Th. Eisen. Die Ursache dieses Umstandes, daſs das heiſsere Eisen, in gleichem Zeitraum, nicht eben so viel Dampf gibt, wie das weniger heiſse, liegt in der zwischen dem Eisen und dem Wasser entstehenden Repulsion, wodurch sich zwischen beiden ein Abstand bildet, dessen mit der Temperatur wachsende Zunahme, die Mittheilung der Wärme an das Wasser in einem gröſseren Verhältniſs hindert, als die Erhöhung der Temperatur sie befördert, indem

*) Silliman's Amer. Journal. XIX. 292.

es scheint, als werde die Temperatur des Wassers von der von einem weifsglühenden Körper ausstrahlenden Wärme nur unbedeutend erhöht, wie der Umstand beweist, dafs ein Wassertropfen in einem weifsglühenden Platintiegel, bei aufliegendem, ebenfalls glühendem Deckel, sich lange auf einer noch nicht bis zu +100° reichenden Temperatur erhält.

Haüy d. j. *) hat auf die Umstände aufmerksam gemacht, die dadurch, dafs sie unrecht verstanden werden, Zersprengung der Dampfkessel veranlassen können. Es gibt eine Temperatur über +100°, noch weit von der Glühhitze entfernt, bei welcher ein polirtes Metall das darauf fallende Wasser abstöfst, so dafs dieses nur abgerundete und rotirende Tropfen darauf bildet. Gleich unter dieser Temperatur breitet sich das Wasser auf das Metall aus und verschwindet in einem Augenblick unter Aufkochen. Werden die Wände eines Dampfkessels erhitzt, so steigt das Vermögen des Metalls, Wasser auf den Berührungsflächen in Dampf zu verwandeln, mit der Temperatur, bis zu der Temperatur, wo das Metall das Wasser von sich abstöfst. Gleich darunter ist folglich das Maximum der Dampfbildung. Steigt die Hitze darüber hinaus, so vermindert sich die Vollständigkeit des Contacts zwischen Wasser und Metall, und es nimmt folglich die erzeugte Dampf-Menge mit der weiteren Erhöhung der Temperatur ab, bis der bekannte Fall eintritt, dafs das Wasser ohne zu kochen in einem glühenden Metallgefäfs liegen kann. Ist das Maximum der Dampfbildungs-Temperatur auf der Metallmasse eines Kessels überschritten, und tritt die Gefahr einer Explosion durch die Tension des Was-

*) Le Lycée, 8. u. 9. Dec. 1831.

serdampfs ein, so entsteht eine solche unbedingt, wenn von Aufsen mit Erhitzen nachgelassen wird, so dafs die Temperatur des Metalls rasch bis zum Maximum von Dampfbildungskraft erniedrigt wird. — In Betreff der Anwendung dieser Ansichten zur Sicherung der Dampfkessel, verweise ich auf den technologischen Jahresbericht.

Wärmemessung. Nobili's Thermoskop.

Im vorhergehenden Jahresb. pag. 26. führte ich Nobili's thermomagnetischen Apparat an, der ein empfindliches Thermoskop abzugeben versprach. Die später damit angestellten Versuche haben diese Erwartung gerechtfertigt. Nobili und Melloni *) haben die Einrichtung dieses Instruments in der Art geändert, dafs dünne Wismuth- und Antimonstücke von prismatischer Form unter sehr spitzen Winkeln zusammengelöthet werden, ungefähr wie die Figur \/\/\/, und dafs man 30 bis 50 solcher Paare zu einem Apparat von ungefähr gleicher Höhe und Breite zusammen verbindet. Das letzte Metallprisma eines jeden Endes hat nur die halbe Länge, und ist an einer mit Seide umsponnenen Fortsetzung von Kupfer festgelöthet, dazu bestimmt, in Schaalen mit Quecksilber getaucht zu werden, vermittelst dessen das Thermoskop mit einem äufserst empfindlichen electromagnetischen Multiplicator mit doppelter Nadel in Verbindung gesetzt wird. Mittelst zweier Achsen ist der Ring in einem Stativ befestigt, wodurch das Instrument nach Belieben gestellt und gewendet werden kann. Keine der Juncturen-Reihen ist, wie im vorigen Jahresb. beschrieben wurde, in Harz eingeschmolzen. Wenn Versuche über strahlende Wärme angestellt werden sollen, wird die eine

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVIII. 198.

Reihe der Juncturen mit Lampenrufs beraucht. — Die mit diesem Instrument bis jetzt angestellten thermoskopischen Versuche sind zwar noch nicht sehr ausgedehnt, aber doch von grofsem Interesse. Man hat damit Untersuchungen angestellt, z. B. über den Durchgang der strahlenden Wärme durch Glas, Gyps, Glimmer, Salpetersäure, Oel, Alkohol und Wasser. Die nicht leuchtende strahlende Wärme geht durch diese alle mehr oder weniger leicht hindurch, nicht aber durch eine Schicht von Wasser oder Eis, wie dünn sie auch sein mag, so dafs selbst der wärmende Theil in den Strahlen eines glühenden Körpers, die also auch leuchtend sind, durch Wasser nicht hindurchgehen. Als ein Beweis übrigens, wie empfindlich das Instrument sei, ist anzuführen, dafs Insekten, von denen man annahm, dafs sie nicht wärmer seien, als das Medium, worin sie leben, eine Wärme-Entwickelung zu erkennen gaben, wenn sie auf eine passende Weise in die eine Junctur-Reihe eingeschlossen wurden. Man untersuchte ferner das Vermögen verschiedener Körper, Wärmestrahlen zu reflectiren, und fand, dafs Quecksilber darin andere Metalle übertreffe; darauf folgte Kupfer, und dann die übrigen Metalle in der von Leslie angegebenen Ordnung. Politur vermehrt weniger, als man vermuthen sollte, das Vermögen, Wärmestrahlen zurückzuwerfen. In Betreff anderer, nicht metallischer Körper, so konnte ihr Vermögen, Wärmestrahlen zurückzuwerfen, nicht zuverlässig mittelst des Thermoskops nachgewiesen werden. Aus ihren Versuchen ziehen übrigens Melloni und Nobili das Resultat, dafs ein Körper um so mehr Wärmestrahlen absorbirt, je weniger er wärmeleitend ist.

Daniell's Register-Pyrometer.

Daniell *) hat seine Bemühungen, einen zuverlässigen Pyrometer zu erfinden, fortgesetzt. Im Jahresb. 1823 p. 26. führte ich seine ersten Versuche der Art an. Das gegenwärtig von ihm angewandte Instrument, das sogenannte *Register-Pyrometer*, besteht aus einem Thon-Cylinder von 8 Zoll Länge und 0,7 Z. Durchmesser; in denselben ist ein Loch von 7,5 Z. Tiefe und 0,3 Z. Durchmesser eingebohrt. In dieses Loch wird ein 6,5 Z. langer metallener Cylinder, von Eisen oder Platin, eingeführt, und in den übrigen Theil der Oeffnung bis zum Metall ein 1,5 Zoll langer Cylinder von Porzellan eingesetzt. Die Temperatur wird angezeigt durch den Unterschied in der Verlängerung des Metalles und des Cylinders, wodurch das Porzellanstück hervorgeschoben wird, und diese Bewegung auf einen Zeiger wirkt, welcher dieselbe vergröfsert und mifst. Mit Anwendung von **Dulong's** und **Petit's** Versuchen über die Ausdehnung der Metalle und der davon abgeleiteten Berechnungen, kann das vom Zeiger angegebene Resultat in Thermometergrade verwandelt werden. In Betreff des Näheren verweise ich auf die Abhandlung. Den Schmelzpunkt verschiedener Metalle bestimmte er auf die Weise, dafs er das Register-Pyrometer zu $\frac{2}{3}$ seiner Länge in das geschmolzene Metall einsenkte, in welchem sich stets noch ungeschmolzene Stücke befanden, um die Temperatur der Masse gerade auf dem Schmelzpunkte zu erhalten, während das Pyrometer bis nach beendigter Ausdehnung eingesenkt blieb, wozu 10 bis 15 Minuten erforderlich waren. Es wurden folgende Resultate erhalten:

---

*) Phil. Mag. and Ann. X. 191. 268. 297. 350.

		A.		B.
Kupfer *)	P.	1132°	C.	1091°
Gold	P.	1144°		1097°
	E.	1163°		
Silber	P.	1061°		1023°
	E.	1077°		
Eisen	P.	1587°		1530°
Zink	E.	412°		
Zink entzündete sich bei		505°		

Die höchste von Platin angegebene Temperatur war 1804°.

Eisen gibt die Temperatur etwas höher an als Platin, weil nach **Dulong** und **Petit** der Coëfficient für die Ausdehnung des Eisens in einem gröfseren Verhältnifs als der des Platins steigt. Eben so nimmt das Volumen des Platins in einem gröfseren Verhältnifs zu, als der Wärmezunahme entspricht, was von 0° bis 300° 11°,6 ausmacht. Die unter *A* stehenden Zahlen geben den von der Ausdehnung des Platins abgeleiteten Temperaturgrad an; die unter *B* stehenden zeigen die zu den Angaben des Luftthermometers berechneten an.

Im Uebrigen enthält **Daniell's** Arbeit eine Menge Untersuchungen über die Ausdehnung der Metalle durch Wärme, in Betreff derer ich auf die Abhandlung verweisen mufs.

Ure's Thermostat.

Ein von **Ure** **) beschriebenes Instrument, welches er Thermostat nennt, besteht aus Stäben zweier zusammengefügter Metalle, die sich ungleich ausdehnen. Das eine Metall ist Zink, mit 4 bis 5 Procent Kupfer und 1 Proc. Zinn zusammengeschmolzen, und zu einem Stab von 2 Fufs Länge,

*) P. bedeutet, dafs der Metallcylinder von Platin, und E. dafs er von Eisen war.

**) Phil. Mag. and Ann. X. 295.

1 Zoll Breite und ¼ Zoll Dicke ausgegossen; das andere ist Stahl, von derselben Länge und Breite, und ⅓ Zoll Dicke. Diese werden gut zusammengenietet. Wird ein solcher Stab erwärmt, so krümmt er sich nach der Zinkseite zu; verbindet man nun zwei solcher Stäbe, indem man sie mit der Zinkseite zusammenlegt und an den Enden mit Eisendrath befestigt, so trennen sie sich beim Erwärmen, wie zwei mit den Enden zusammengelegte Bogen. Je mehrere man zusammenlegt, um so gröfser wird die Wirkung. In Betreff der technischen Anwendung, die nicht ohne Interesse ist, verweise ich auf den technologischen Jahresbericht.

Neumann's Pyrometer.

Neumann *), in Wien, schlägt als Pyrometer eine Platin-Lamelle vor, die von bedeutender Länge spiralförmig zusammengewunden werde, und deren eines Ende befestigt, das andere frei ist und einen Zeiger in Bewegung setzt. Aus einer 240 Zoll langen Lamelle kann man eine solche Rolle von 3 Zoll Durchmesser und 50 Windungen erhalten. Die Grade können sehr grofs werden. Der Vorschlag ist noch nicht in Ausführung gebracht, und dürfte in Ansehung der Bewegung des Zeigers noch viel zu wünschen übrig lassen.

Electricität. A. Frictions-El. Accumulation der Electr.

Snow Harris **) hat Untersuchungen über die Anhäufung der Electricität angestellt. Folgendes ist das summarische Resultat davon.

1. Die Accumulation der Electricität kann als gleichförmig zunehmend angenommen werden. Eine belegte Fläche nimmt in gleichen Zeiträumen gleiche Quantitäten von Electricität auf, bis sie gesättigt

*) Zeitschrift für Physik und Mathem. von Baumgartner und Ettinghausen. X. 290.

**) Eding. Phil. Journ. IV. 369.

ist, unter Voraussetzung im Uebrigen gleicher Umstände. Die Electricitäts-Menge, welche von der äufseren Belegung weggeht, ist gleich der, welche von der inneren aufgenommen wird.

2. Die Quantität der Electricität kann durch die Anzahl der Umdrehungen der Scheibe gemessen werden; wenn man diese in einem gleichförmig und unverändert electrischen Zustand annimmt. Sie kann auch gemessen werden durch die Anzahl der Ausladungen aus einem besonderen, weniger belegten Glas, dessen innere Belegung von der äufseren isolirten Belegung des gröfseren Glases electrisirt (geladen) wird.

Die Menge von angehäufter Electricität in einem geladenen Glas verhält sich wie die belegte Fläche, multiplicirt mit dem Abstand, auf welchen der Funke bei der Entladung überspringt. — Ist die belegte Oberfläche constant, so verhält sich die Quantität wie der Abstand; ist diese dagegen constant, so verhält sich die Quantität wie die Oberfläche.

3. Der Abstand, auf welchen die Entladung geschieht, steht in directem Verhältnifs zur Quantität von Electricität, und in umgekehrtem Verhältnifs zur Oberfläche, das heifst wie die Quantität dividirt mit der Oberfläche. Wird die Quantität und die Oberfläche in demselben Verhältnifs vermehrt oder vermindert, so bleibt der Abstand derselbe; wird aber die Quantität der Electricität vermehrt und die belegte Oberfläche vermindert, so wird der Abstand wie das Quadrat der Quantität.

4. Die Stärke der electrischen Anziehung variirt, in umgekehrtem Verhältnifs vom Quadrat des Abstandes, zwischen den entgegengesetzten Leitern, wenn die Oberfläche eben und parallel ist, oder zwischen zwei Puncten, die zwischen die respecti-

ven Halbkugeln fallen, auf einen Abstand gleich $\frac{1}{5}$ vom Radius, wenn die entgegengesetzten Flächen sphärisch sind.

5. Die Wirkung der freien Electricität verhält sich wie das Quadrat der Menge der Electricität, und steht in einem umgekehrten Verhältnifs zum Quadrat der Oberfläche, worauf sie sich befindet.

Wenn die Electricität und die Oberfläche zugleich in demselben Verhältnifs ab- oder zunehmen, so bleibt die Anziehungs-Kraft unverändert. Wird die Electricität vermehrt und die Oberfläche vermindert, so verhält sich die Anziehungs-Kraft der freien Electricität wie der 4te Werth der Quantität.

6. Die Wirkung eines electrischen Schlages auf einen Metalldrath hängt allein von der Quantität der Electricität, und durchaus nicht von ihrer Intensität ab. Sie vermindert sich mit der Ansammlung der Electricität auf einer getheilten Oberfläche, und verhält sich wie das Quadrat der Electricitäts-Quantität, oder auch wie das Quadrat vom Abstand, den die Entladung durchlaufen kann.

Vertheilungs-Zustand der Electricität.

Pfaff *) hat einen Irrthum in Biot's Physik berichtigt, der aus diesem Werk in mehrere französische und deutsche Lehrbücher der Physik übergegangen ist, betreffend nämlich den electrischen Zustand in einem isolirten Leiter, der durch die Nähe eines electrischen Körpers ebenfalls electrisch wird. Biot führt an, dafs sich die Electricität des Leiters so vertheile, dafs er polarisch werde und freie —E an dem einen Ende, und freie +E an dem anderen Ende habe, mit einer indifferenten Stelle in der Mitte, und beschreibt mehrere Ver-

---

*) Neues Jahrb. der Chemie u. Phys. 1831. I. 398.

suche, deren Resultat sich auf eine solche Vertheilung gründet. Pfaff hat dagegen gezeigt, dafs diese Versuche unrichtig angegeben sind, und dafs die freie Electricität des Leiters über seine ganze Oberfläche dieselbe ist. (Vergl. mein Lehrb. der Chemie Th. I. p. 76., letzte Ausgabe.)

Porzellan, ein Material zu Electrisirmaschinen.

Döbereiner *) hat beobachtet, dafs die zu chemischem Behuf bestimmten Röhren von echtem Porzellan, die in der Porzellanfabrik zu Althaldensleben gemacht werden, durch Reiben viel stärker electrisch werden, als Glasröhren, und macht darauf aufmerksam, dafs Porzellan vielleicht ein dauerhafteres Material als Glas für Electrisirmaschinen abgeben könne. Diese Angabe verdient in der That alle Aufmerksamkeit; denn alles glasirte echte Porzellan besitzt diese Eigenschaft. Sogenanntes Biscuit wird nicht durch Reiben electrisch.

Chemische Wirkungen der Meteorelectricität.

Barry **) hat den Einflufs der Meteor-Electricität auf Flüssigkeiten untersucht. Er liefs einen sogenannten Drachen aufsteigen, der einen doppelt vergoldeten Kupferdrath bis zu einer Länge von 800 Ellen mit sich führte. Dieser Drath war an einem Platindrath befestigt, der in eine Zersetzungsröhre geleitet war, welche eine mit Veilchensyrup gefärbte Lösung von schwefelsaurem Natron enthielt; jenem Drath stand ein anderer Platindrath gegenüber, der in Verbindung mit der Erde stand. Es entwickelte sich Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, und der Veilchensyrup verrieth an dem einen Ende saure, und an dem anderen alkalische Reaction.

---

*) Neues Jahrb. der Chemie u. Phys. I. 381.

**) Phil. Mag. and Annal. IX. 357.

Umstände, welche zur möglichsten Verlangsamung der Kraft-Abnahme in einem hydroelectrischen Paar beitragen, möge Folgendes angeführt werden: die Oberfläche des Paares muſs groſs sein, der Schlieſsungsdrath lang, der Abstand der beiden Metalle in der Flüssigkeit groſs; als Metalle sind besser Zink und Zinn, als Zink und Kupfer zu nehmen, oder besser Zink und Kupfer, als Zinn und Kupfer; die Flüssigkeit muſs ein stark saures Wasser sein, oder besser eine Auflösung von Kupfervitriol. Lassen sich diese Umstände nicht alle vereinen, so thut man doch wohl, einen derselben in hohem Grad anzuwenden.

Eine hydroelectrische Kette, deren Kraft abgenommen hat, erlangt, wenn man sie geöffnet läſst, einen mehr oder weniger groſsen Theil derselben wieder. Je länger man die Kette geöffnet läſst, um so mehr gewinnt sie, und dieſs nimmt noch mehr zu, wenn die von der Flüssigkeit berührte Seite der negativen Platte mit der Luft in Berührung gelassen wird. Die Kette kann auf diese Weise ihren ersten Grad von Wirksamkeit wieder erlangen, allein er hält nun nicht mehr so lange an, sondern nimmt viel schneller ab, als bei der ersten Schlieſsung der Kette.

Die Ursache der abnehmenden Wirkung liegt, was man auf den ersten Blick gar nicht vermuthen sollte, in den Metallen. Es ist keine Frage, daſs der Zustand der Flüssigkeit, die Umsetzung ihrer Bestandtheile, ihr Eintrocknen, die Bedeckung des positiven Metalles mit einer Oxydhaut u. s. w., mehr oder weniger kräftig zur Abnahme der Wirksamkeit beitragen; allein der Hauptmoment ist in einer eigenen electrischen Stellung, in welche die Metalle kommen, und welche insbesondere das electronega-

tivere Metall betrifft, begründet. Eigentlich läfst es sich noch nicht recht deutlich erklären, worin diese eigene Stellung besteht; allein in der allmähligen Abnahme derselben, wenn die Kette nicht geschlossen ist, liegt die Ursache des Wiederkommens der Kraft. Die zwei hauptsächlichsten Folgen der veränderten Stellung in den Metallen sind: 1) die Abnahme der electromotorischen Kraft, die nicht allmählig geschieht, sondern unter bestimmten Sprüngen, zwischen denen sie gleich bleibt, und 2) ein zunehmender Widerstand gegen den Uebergang der Electricität von den Metallen zur Flüssigkeit, am merkbarsten auf der Berührung zwischen der Flüssigkeit und dem negativen Metalle. Dieser Widerstand vermehrt sich in gleichförmigem Verhältnifs. — Das Angeführte ist das Hauptresultat zahlreicher Versuche, die, nebst den daraus gezogenen Folgerungen, in einer besonders publicirten Arbeit *) beschrieben sind.

Galvanometrische Versuche.

Bigeon **) hat einige Versuche angestellt zur Bestimmung der Ungleichheiten in der electrischen Kraft, die durch gewisse Modificationen in einem hydroelectrischen Paar entstehen. Das hierbei gebrauchte Mefs-Instrument war ein electromagnetischer Multiplicator mit doppelten Nadeln, die auf einem Silberdrath befestigt safsen, der durch die Gröfse seiner Drehung das Maafs ausmachte. Es wurde ausgemittelt: 1) In Beziehung auf die Oberfläche des Paares, dafs bei einer rauhen die Kraft gröfser ist, als bei einer polirten. Der Unterschied ist nicht grofs, aber unzweifelhaft.

*) Maafsbestimmungen über die galvanischen Ketten, von G. J. Fechner. Leipzig 1831. 260 S. in 4.

**) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 80.

2) In Beziehung auf die Neigung der Metallflächen gegen einander, daſs die electrische Kraft abnimmt mit der Gröſse der Neigung. 3) In Beziehung auf die Gröſse der Oberfläche, daſs mit dieser die Kraft zunimmt, gleichwie daſs das, was Marianini über die bedeutende Kraft-Zunahme angibt, die entsteht, wenn das electronegative Metall relativ zum positiven vermehrt wird (Jahresb. 1828 p. 36.), seine vollkommene Richtigkeit hat, wenn die beiden Metalle in eine Flüssigkeit in einigem Abstand von einander eingesenkt, nicht aber wenn sie einander genähert wurden, wie es in einer aufgebauten electrischen Säule der Fall ist, wo nur ein kleiner Zwischenraum zwischen ihnen statt findet. Es zeigte sich bei Bigeon's Versuchen, daſs da das beste Verhältniſs das sei, wenn die Oberfläche beider gleich oder fast gleich groſs ist. 4) In Beziehung auf den Abstand zwischen beiden Metallen, daſs die Kraft mit dem Abstand abnimmt; und 5) in Beziehung auf die Tauglichkeit der Flüssigkeit fand er, daſs das vortheilhafteste Gemische aus 80 Th. Wasser mit 1 Th. Salpetersäure (ohne Angabe des spec. Gew.) und 1 Th. Schwefelsäure war. Sonderbarerweise wird von diesem Gemische Zink weit weniger aufgelöst, als von einem Gemische aus 80 Th. Wasser und 1 Th. Schwefelsäure ohne Salpetersäure.

Magnetismus. Beweise gegen u. für Ampère's Theorie vom gewöhnl. Magnet.

Bekanntlich erklärt Ampère die gewöhnliche magnetische Polarität für eine Folge von electrischen Strömen, die rechtwinklig auf die Axe des Magneten seien. Die einzige Schwierigkeit in dieser Theorie besteht darin, daſs man keinen Grund des unaufhörlichen Fortfahrens dieser Ströme einsieht. Man hat Einwürfe gegen diese Theorie gemacht, und hat Beweise zu ihren Gunsten angeführt,

ohne dafs man gegenwärtig sagen könnte, sie sei widerlegt, oder sie sei hinreichend bewiesen.

Zu den Einwürfen gehört eine Darstellung von Oersted *). Derselbe hat sich bemüht, einen Versuch aufzufinden, der mit Ampère's Theorie nicht in Uebereinstimmung zu bringen wäre, und einen solchen glaubt er in folgendem gefunden zu haben: Man nimmt eine 4 Zoll lange, in der Mitte aufgehängte Magnetnadel, und biegt das eine Ende, etwa 1 Zoll weit von der Spitze, aufwärts, und das andere Ende in derselben Länge abwärts, so dafs beide mit dem Mittelstück rechte Winkel bilden. Alsdann spannt man einen Metalldrath nahe an dem aufwärts oder dem abwärts gebogenen Stück, und parallel mit diesem, auf, und leitet einen electrischen Strom durch den Drath. Dieser dürfte nun, wie Oersted glaubt, nach Ampère's Ansicht, keine sichtbare Wirkung auf die Nadel ausüben, weil die electrischen Ströme der verticalen Theile rechtwinklig sind mit dem Strom im Drath, woraus folgen müfste, dafs dieser sie theils parallel zu wenden, theils anzuziehen oder abzustofsen bestrebte, je nachdem die Ströme in entgegengesetzter oder gleicher Richtung gehen. Dagegen aber wendet sich die Magnetnadel in der That gerade so, als wenn die Enden nicht umgebogen wären. Mir will es indessen scheinen, als sei diese Darstellung kein Beweis gegen Ampère's Ansicht; denn stellt man sich die Nadel aus drei mechanisch zusammen verbundenen Nadeln zusammengesetzt vor, so mufs der electrische Strom auf alle drei wirken, und die Art seiner Wirkung hängt von der Stellung einer

---

*) Trommsdorff's N. Journal der Pharmacie XXIII. 2 St. 66.

jeden Nadel relativ zum electrischen Strom ab. Wenn sich dann der Wirkung, welche auf die verticalen Nadeln ausgeübt wird, nicht die Wirkung auf die horizontale entgegensetzt, so muſs diese statt finden, und dies geschieht in der That. Wird das horizontale Stück aus Messing gemacht, so bleibt die Nadel unbeweglich. Wenn in dem angeführten Beispiel gegen Ampère's Ansicht ein Einwurf enthalten ist, so beträfe dieſs nur die Kraft, womit die durch den electrischen Strom bestimmte Stellung der horizontalen Nadel beibehalten wird; denn ist sie eben so stark, wie wenn die verticalen Theile der Nadel horizontal gelegt werden, so würde dieſs gegen die Ampère'sche Theorie streitig sein, aber auch nicht mit Oersted's eigener Theorie von der Natur des electrischen Stroms übereinstimmen.

Versuche von Faraday, zu Gunsten von Ampère's Ansicht.

Versuche dagegen, welche Ampère's Ansicht zu unterstützen scheinen, sind von Faraday *) angestellt worden. Ihre vollständige Beschreibung habe ich zwar noch nicht zu Gesicht bekommen; indessen glaube ich doch das, was darüber bekannt geworden ist, hier nicht vorbeigehen zu dürfen. Faraday fand, daſs in einem Metalldrath, dessen Enden mit denen eines electromagnetischen Multiplicators verbunden sind, und die man einem in derselben Ebene geführten Drathe, durch den eine electrische Säule entladen wird, nähert, ein zunehmender electrischer Strom entsteht, der sich an der Magnetnadel des Multiplicators zu erkennen gibt, und in entgegengesetzter Richtung mit dem Strom in dem ausladenden Drath läuft. Der Strom in dem mit dem Multiplicator verbundenen Drath hört

*) Le Lycée, 29. Dec. 1831; und aus brieflichen Mittheilungen von Prof. Rudberg aus Paris.

mit nähernder Bewegung auf, und ist bei völliger Ruhe ganz verschwunden, kommt aber in umgekehrter Ordnung beim Entfernen des Drathes wieder, vermindert sich in dem Grade, als der Abstand vergröſsert wird, und hört endlich ganz auf. Diese Erscheinung kann mit einem Magnet nachgemacht werden, der statt des entladenden Drathes genommen wird. Stellen wir uns vor, es werde ein mit Seide umsponnener Metalldrath in eine Spirale gewunden, wie die, welche durch einen hindurchgeleiteten electrischen Strom in wirkliche Magnete verwandelt werden, und man verbinde seine beiden Enden mit den beiden lang ausgezogenen Drathenden eines sehr empfindlichen electromagnetischen Multiplicators; führt man nun in das Innere dieser Spirale den Pol eines Magnets, so zeigt die Multiplicator-Nadel eine Abweichung, die um so gröſser ist, je rascher die Bewegung geschicht, und diese Abweichung steigt zunehmend, bis der Culminationsplan des Magnets mit dem der Spirale zusammenfällt, worauf die Abweichung, beim weiteren Fortführen des Magnets in derselben Richtung, wieder abnimmt. Für entgegengesetzte, in die Spirale eingeführte Pole ist auch die Abweichung im Multiplicator entgegengesetzt. Es ist leicht zu beweisen, daſs die Bewegung der Multiplicator-Nadel nicht etwa eine directe Folge der Nähe des Magnets ist; denn in derselben Entfernung auſserhalb der Nadel bringt dieser auf die Nadel keine Wirkung hervor. Hier hat also die Polarität des Magnets in der Spirale, nicht allein Polarität, sondern electrische Ströme hervorgebracht, gerade so, wie der electrische Strom in einem Metalldrath, der eine electrische Säule entladet. Es ist also vorauszusetzen, daſs auch im Magnet electrische Ströme vorhanden

sind, wie nach Ampère's Theorie angenommen wird, wiewohl, so viel ich einsehen kann, aus dieser Theorie nicht folgt, dafs bei diesen Versuchen der Strom nur während des Näherns oder Entfernens der auf einander wirkenden Körper zu oder von einander statt findet, und dafs er aufhören mufs, während beide ihre Stellung unverrückt behalten. Aus diesem neu entdeckten Verhalten scheint zu erhellen, dafs der Zustand, der zu dem Gleichgewicht der electrischen Kräfte in einem Körper erforderlich ist, verschieden ist auf verschiedenem Abstand von dem Magnet-Pol. Das Phänomen besteht in der baldigen Wiederherstellung des Gleichgewichts bei der Veränderung des Abstandes. — Die hier erwähnten secundären electrischen Ströme sind schwach, sie können aber durch Salzlösungen hindurchgehen.

Faraday soll ferner eine Vorrichtung erfunden haben, um vermittelst einer, unter dem Einflufs eines Magneten rotirenden Metallscheibe fortdauernde electrische Phänomene von solcher Bedeutung hervorzubringen, dafs diese rotirende Scheibe als eine neue Art von Electrisirmaschine angesehen werden kann, und es scheint, als wäre in der neuen Entdeckung die Erklärung des Rotations-Magnetismus, oder der Wirkung des Magneten auf rotirende Körper, enthalten. Endlich, so hat Faraday im Verfolge dieser Versuche wirkliche electrische Funken mit dem Magnet hervorgebracht.

Mehrere Naturforscher haben sich bereits von der Richtigkeit der Hauptpunkte dieser Angaben überzeugt. Nobili und Antinori *) haben eine

---

*) Sopra la forza el elettromotrice del magnetismo, dei Sign. Nobili ed Antinori. Antologia, Nov. 1831.

leichte und einfache Art angegeben, um vermittelst des Magneten electrische Funken zu erhalten. Man umwindet ein vierseitiges Stück weiches Eisen, welches an einem Hufeisenmagnet als Anker dienen kann, mit vielen Windungen von einem mit Seide umsponnenen Kupferdrath, so aber, dafs dieser Ring von Windungen beim Anlegen dieses Ankers an die Pole des Magneten die Berührung nicht verhindert, sondern sich zwischen den beiden Schenkeln des Magnets befindet. Die Enden des spiralförmig umwundenen Drathes werden so gebogen, dafs ein jedes auf einen Magnetpol zu liegen kommt, und damit in vollkommener Berührung ist. So lange der Anker anliegt, findet kein electrischer Strom statt; wird aber der Anker, und damit die Spirale, vom Magnet entfernt, so entsteht ein solcher in der Spirale, und da die beiden Enden des Draths nicht direct einander berühren, so sucht er sich den möglichst nächsten Weg, nämlich durch den Magneten, in der Art, dafs, indem die beiden Enden nicht in demselben Moment von den Magnetpolen entfernt werden können, ein kleiner electrischer Funken zwischen dem Magnetpol und demjenigen Drathende überspringt, dessen Berührung mit dem Pol zuerst unterbrochen wurde. Nobili und Antinori versuchten ferner, durch eine passende Vorrichtung hierbei einen präparirten Frosch zu einem Theil der Leitung für den electrischen Strom zu machen, und fanden, dafs beim jedesmaligen Abnehmen oder Ansetzen des Ankers der Frosch heftige Zuckungen bekam. — Sie fanden ferner, dafs der zuvor erwähnte Versuch, durch Einführung eines Magnetpols in eine mit dem Multiplicator verbundene Spirale einen electrischen Strom zu erregen, auf die Weise abgändert werden kann, dafs die Spirale

mit dem magnetischen Meridian parallel und mit derselben Neigung, welche die Magnetnadel hat, befestigt wird, worauf ein hineingeführtes, nicht im Mindesten selbst polarisches Stück weiches Eisen einen electrischen Strom in der Spirale erregt, in Folge der Polarität, welche das Eisen von der magnetischen Achse der Erde erlangt, so dafs die Nadel im Multiplicator in Bewegung geräth, gerade wie wenn der Versuch mit einem selbstpolarischen Magnet geschähe. Sie haben ferner gezeigt, dafs wenn man mit dem einen Drathende des electromagnetischen Multiplicators den Mittelpunkt einer rotirenden Kupferscheibe berühren läfst, und das andere Ende an die Peripherie hält, eine merkbare Abweichung in der Multiplicatornadel entsteht, die aber in diesem Falle allein nur der Erwärmung zuzuschreiben ist, welche in dem gegen die Peripherie der Scheibe schleifenden Ende erregt wird. Führt man nun, wie zur Erregung des Rotationsmagnetismus, einen Hufeisenmagnet gegen die Scheibe, so zeigt sich sogleich eine andere Bewegung in der Multiplicatornadel, die theils stärker ist und theils umgekehrt, wenn die Magnetpole in entgegengesetzter Richtung gewandt sind, und die deutlich mit der Näherung oder Entfernung des Magnets von der Scheibe zusammenhängt. Allein diefs würde auch ohne Rotation statt finden, vielleicht aber weniger merkbar. — Die weitere Erforschung dieser Materie möchte wohl noch für mehrere Jahre den Gegenstand interessanter Untersuchungen abgeben, und verspricht, unsere Begriffe über das Verhältnifs der electrischen Kraft zur magnetischen aufzuklären.

Roget *) hat mehrere geometrische Eigen-

*) Journal of the royal Institution. I. 311.

schaften beschrieben, welche die krumme Linie darbietet, wodurch man in der Physik die Zunahme der magnetischen Kraft vom Culminationspunkt zum Pole versinnlicht, und hat ein Instrument erfunden, um mit Genauigkeit diese Linie zu ziehen. Für das Nähere verweise ich auf die Abhandlung.

Die magnetische Polarität nur durch solche Körper unterbrechbar, die Polarität annehmen können.

Scoresby *) hat mehrere Versuche angestellt, um auszumitteln, ob alle Körper für die magnetische Polarität gleich durchdringlich sind. Das Resultat war, dafs alle Körper, ausgenommen diejenigen, welche selbst Polarität annehmen können, für die magnetische Kraft gleich durchdringlich sind, und dafs ihre Zwischenlegung zwischen einen Magnet und eine von diesem afficirte Magnetnadel nicht im Geringsten die Stellung der letzteren verändert. Durch diesen Umstand wurde Scoresby veranlafst zu versuchen, ob es nicht möglich sei, vermittelst der Gröfse der Abweichungen einer Magnetnadel in der Nähe eines gegebenen Magnetpols, mit einiger Sicherheit den Abstand von diesem Pol zu messen, was in vielen Fällen von practischem Nutzen wäre, wenn nämlich eine Zwischenlage zwischen beiden nicht auf andere Weise gemessen werden könnte. Die hierüber angestellten Versuche zeigten, dafs diefs mit hinreichender Sicherheit möglich ist bis auf einen Abstand von 40 Fufs, und dafs man noch auf 82 Fufs eine Approximation erhält. Im Uebrigen fand er, dafs zur Verstärkung der Kraft des Magneten, die Vermehrung seiner Dicke wenig oder nichts beitrug, dafs aber bei Magneten von derselben Form die directive Kraft sich nahe verhält wie ihre Länge. Auch stellte er mehrere Versuche über den vereinten Einflufs mehre-

*) Phil. Mag. and. Ann. X. 295.

rer Magnete an; sie fielen dahin aus, daſs die Verbindung entgegengesetzter Pole die directive Kraft stets vermehrte, die Zusammenlegung gleichnahmiger Pole sie dagegen verminderte.

Aehnliche Untersuchungen sind von Snow-Harris *) unternommen worden, aber mit Resultaten, die einigermaaſsen den vorhergehenden widersprechen. Er fand, daſs die Wirkung eines rotirenden Magnets auf eine bewegliche Kupferscheibe vollkommen aufgehoben wurde durch eine dazwischen geschobene Eisenscheibe von $\frac{1}{16}$ Zoll Dicke; war aber die bewegliche Scheibe ebenfalls von Eisen, so wurde der Einfluſs nicht aufgehoben, wenn nicht die Masse der dazwischen gelegten Eisenscheibe sehr bedeutend war. Dies veranlaſste zu versuchen, ob nicht auch bedeutendere Massen von anderen Metallen einen hemmenden Einfluſs ausüben könnten, der bei einer geringeren Masse nicht merkbar wäre. Er nahm hiezu einen rotirenden Magnet, unter den eine Scheibe von verzinntem Eisenblech auf eine sehr bewegliche Art aufgehängt war. Es ergab sich, daſs dicke, z. B. 4 Zoll dicke, Scheiben von Silber, Kupfer oder Zink, zwischen den Magnet und die Eisenblechscheibe gelegt, den Einfluſs des ersteren auf die letztere vollkommen aufhoben; ein Resultat, welches in geradem Gegensatz mit dem von Scoresby erhaltenen steht, der jedoch eine weit gröſsere magnetische Intensität anwandte. Snow ist der Meinung, daſs das Vermögen, den magnetischen Einfluſs aufzuheben, mehr oder weniger allen Körpern zukomme; daſs man aber, um es bemerklich zu machen, sie in um so gröſserer Masse anwenden muſs, je weniger sie selbst polarisirt zu werden

*) Phil. Mag. and Ann. X. 297.

Neigung haben; so findet er, daſs Blei eine um so viel geringere Neigung habe, polarisirt zu werden, daſs man davon eine 30 mal dickere Masse als von Kupfer anwenden müsse, um dieselbe aufhebende Kraft zu bewirken.

Snow hat auſserdem einige theoretische Ideen über den magnetischen Zustand selbst und über die Natur der magnetischen Polarität mitgetheilt, die ich hier unberührt lasse.

Verstärkte electromagn. Polar. in einem Hufeisenmagnet aus weichem Eisen.

Im vorhergehenden Jahresb., p. 29., erwähnte ich einer, bei weichem Eisen hervorgebrachten, magnetischen Polarität, deren Anziehungskraft Alles übertrifft, was man früher von künstlichen Magneten wuſste. Dieses merkwürdige Verhalten ist der Gegenstand mehrfacher Untersuchungen gewesen, unter denen ich nur die von Joseph Henry und Ten Eyck *) anführen will. Einen 3 Zoll dicken und 30 Zoll langen vierseitigen Stab von schwedischem Eisen lieſsen sie zu einem $11\frac{3}{4}$ Zoll hohen Hufeisenmagnet biegen, dessen Enden $3\frac{1}{2}$ Zoll weit von einander entfernt waren. Die Kanten waren vor der Biegung zu einem achtseitigen Prisma von $10\frac{3}{4}$ Zoll Perimeter abgeplattet worden. Das Hufeisen wog $59\frac{1}{2}$ Pfund. — Statt dasselbe mit einem einzigen Stück Metalldrath zu umwinden, wurden 26 übersponnene Dräthe von gewöhnlichem Kupferdrath, jeder von 31 Fuſs Länge, angewendet; mit jedem einzelnen wurde ein nicht völlig 1 Zoll groſses Stück des Eisens umwunden, indem von jedem Ende des Drathes 9 Zoll frei gelassen wurden, so daſs von jedem Drath nur 28 Fuſs um das Eisen gewunden waren. Die Umwindungen wurden nahe

*) Silliman's American Journal of Sciences and Arts. XIX. 408., XX. 201.

an dem einen Polende angefangen, und der Drath daselbst so aufgewunden, dafs sechs Windungen über einander zu liegen kamen; in der Mitte kamen nur 3 Windungen über einander. Auf diese Weise wurde nun das Hufeisen mit 26 einzelnen electromagnetischen Multiplicatoren umgeben, deren ganze Länge zusammen 728 Fufs Drath betrug. Alle zuführenden Enden der Spiralen wurden in ein einziges zusammengelöthet, und eben so alle die wegführenden, so dafs sich die Electricität durch alle Spirale auf einmal frei vertheilte, wenn die zusammengelötheten Enden mit einem hydroelectrischen Paar in Verbindung gesetzt wurden. Der Anker wurde aus einem $9\frac{1}{2}$ Zoll langen Stück desselben Stabes gemacht, vor der Berührung mit den Polen des Hufeisens wohl abgeschliffen, und in der Mitte mit einem Einschnitt versehen, um das Gewicht genau in der Mitte aufhängen zu können. Mit einem hydroelectrischen Paar aus Zink und Kupfer von $\frac{2}{5}$ Quadratfufs, trug dieser Magnet mehr als 500 Pfund; mit $1\frac{1}{5}$ Quadratfufs trug er 1600, und mit einem Paar von $4\frac{7}{9}$ Quadratfufs trug er 2000 Pfund, nachdem er im ersten Augenblick 2063 Pfund getragen hatte. Einige Minuten nach Oeffnung der Kette trug er noch 450 Pfund, und nach 3 Tagen waren zur Losreifsung des Ankers ungefähr noch 150 Pfund erforderlich. Bei Anwendung von zwei besonderen Paaren in der Art, dafs man eine umgekehrte Combination mit dem einen Paare machte, während zugleich die Gemeinschaft mit dem anderen umgewechselt wurde, wechselte die Polarität so rasch, dafs bei der Umwechselung ein Gewicht von 86 Pfund getragen wurde. — In der That kann man sich nicht des Erstaunens enthalten, wenn man die geringe Kraft betrachtet, welche bei dieser Vor-

richtung die unerhörte Anziehung der Magnetpole verursacht.

Ueber das schon von Seebeck und v. Yelin untersuchte thermoelectrische Verhalten bei Stücken desselben Metalls, hat Sturgeon *) sehr aufklärende Untersuchungen angestellt. Er fand dabei mehrere bemerkenswerthe Verhältnisse. Erhitzt man z. B. ein gegossenes Rechteck von Wismuth, und untersucht stückweise dessen magnetische Kraft, so findet man Stellen darauf, die öfters einen grofsen Theil einer Seite einnehmen, zuweilen aber auch ganz schmal sind, durch deren Erwärmung das Rechteck nicht im Mindesten magnetisch wird. Eine solche Stelle ist stets der Punkt, wo das Metall in die Form gegossen wurde. Erhitzt man es aber seitwärts von einem solchen neutralen Punkt, so wird es magnetisch, wirft aber die Nadel nach der rechten Seite von dem neutralen Punkt in entgegengesetzter Richtung von der, wenn es auf der linken erhitzt wird. Dabei geschieht es oft, dafs wenn auf einem solchen Stück die Hitze auf der nach Aufsen gewandten Seite angewendet wird, der electrische Strom in entgegengesetzter Richtung geht von der, welche er nimmt, wenn die innere Seite erhitzt wird. Diese Erscheinungen finden auch bei Zirkeln und Ellipsen aus demselben Metall statt, und sind keineswegs an die äufsere Form gebunden. Sie rühren von Ungleichheiten in der krystallinischen Textur des Metalles her, und ihre Vertheilung auf einem gegossenen Stück der Art hängt gänzlich vom Zufall ab, und ist beim Gusse in dieselbe Form und aus derselben Metallmasse niemals gleich. Bei Zink, Antimon und Wismuth treten sie leicht ein; *Thermomagnetismus.*

---

*) Phil. Mag. and Annal. X. 1 und 116.

werden sie aber mit etwas Zinn oder Blei vermischt, welche die Neigung zu Krystallisiren aufheben, so sind thermoelectrische Erscheinungen nur schwierig zu entdecken. Stäbe und dicke Scheiben von diesen Metallen, die auf einem Punkt erhitzt werden, zeigen sich magnetisch, und um so leichter, je grösser ihre Masse ist, und vermittelst der Magnetnadel, die man über die verschiedenen Theile einer solchen Stange oder Scheibe führt, kann man den Gang des electrischen Stromes erfahren. Beim Erhitzen der Ecke einer Zinkbarre zeigte es sich, dass derselbe diagonal von der Ecke ausging, sich aber nach beiden Seiten umwandte, so dass er nicht über die Hälfte der Barre gelangte. Gewisse Theile einer solchen Barre oder eines solchen Stabes sind neutral, und das Erhitzen derselben bewirkt keine magnetischen Phänomene. Auch eine Kupferbarre, von 93 Pfund Gewicht, gab, beim Erhitzen an einer Ecke, schwache, aber deutliche Zeichen von electrischen Strömen. — Sturgeon schliesst seine Abhandlung mit der Ankündigung, dass es ihm, nach fruchtlosen oder wenigstens zweideutig ausgefallenen Versuchen, Kugeln von Zink, durch Erhitzen eines gewissen Punktes darauf, magnetisch zu machen, gelungen sei, auf thermoelectrischem Wege eine Kugel von Eisen magnetisch polarisch zu machen, was jedoch der Gegenstand einer künftigen Mittheilung werde.

Magnetische Polarität der Erde.

In Folge der Berechnung von Beobachtungen, die Hansteen auf seiner zweijährigen Reise in Russland und Sibirien machte, erklärt dieser ausgezeichnete und eifrige Naturforscher, dass die Hypothese von einer doppelten magnetischen Achse und doppelten Polen der Erdkugel durch die Beobachtungen nicht bestätigt werde, und dass die scheinbaren

baren Beweise für diese Hypothese, welche eine in Sibirien aufgefundene Linie ohne Irreleitung dieser Meinung zu geben schienen, von der Beschaffenheit der Declination an anderen Stellen, und vornehmlich von dem berechneten Resultat von Intensitäts-Beobachtungen, gänzlich umgestofsen werden.

Hansteen hält nun die Hypothese von electrischen Strömen, als Ursache der magnetischen Polarität der Erde, unter allen bisher versuchten für die wahrscheinlichste. Barlow *) hat auf experimentellem Wege diese Vermuthung zu bekräftigen versucht. Er liefs sich einen Globus von Holz machen, um welchen er für jeden zehnten Grad mit Metalldräthen einen electrischen Strom leitete, und fand, was auch a priori zu vermuthen war, dafs eine Magnetnadel, bei welcher der Einflufs der Erde neutralisirt war, und die als Neigungscompafs bei diesem Globus angewendet wurde, alle die relativen Stellungen annahm, die der Neigungscompafs auf den entsprechenden Breiten der Erde annimmt.

Hansteen **) hat mitgetheilt: »Fragmentarische Bemerkungen über die Veränderungen des Erdmagnetismus, besonders seine regelmäfsigen und täglichen Variationen,« für deren Inhalt ich auf die Abhandlung verweisen mufs. Dasselbe bin ich zu thun genöthigt in Betreff einer Abhandlung von G. A. Erman ***) über die Stellung der isogonischen, isoclinischen und isodynamischen Linien, (d. h. der Linien von gleicher Abweichung, gleicher Neigung und gleicher Intensität) vom Jahre 1829, und über

---

*) Phil. Mag. and Annal. IX. 209.

**) Poggend. Annal. XX. 361.

***) A. a. O. XXI. 119.

die Anwendbarkeit dieser gedachten Linien auf die Theorie des Erdmagnetismus.

Duperrey *) hat eine Karte über die gegenwärtige Lage des magnetischen Erd-Aequators mitgetheilt, grofsentheils nach eigenen Beobachtungen, und nach denen von Blosseville und Sabine.

Der magnetische Aequator schneidet den eigentlichen Aequator nahe bei der Insel St. Thomas, bei $3^{\circ}, 20'$ östl. Länge von Paris. Er geht sodann sehr stark gegen Nordwesten über Afrika, das rothe Meer und die Strafse Babelmandeb, darauf eine Strecke weit parallel mit dem Aequator, zieht sich dann südlich durch den südlichen Theil von Hindostan, und berührt den nördlichen Rand von Ceylon, geht dann in einer unregelmäfsigen Linie über Malacca nach dem nördlichen Ende von Borneo, zieht sich nun immer mehr südlich, und schneidet den Aequator 175° östlich von Paris, was dem ersten Durchschnittspunkt fast genau gegenüber liegt. Er geht alsdann unter einem sehr kleinen Winkel 100° östlich von Paris, und entfernt sich in Süd-Amerika rasch von dem Aequator auf 16°, was sein höchster Abstand ist, worauf er sich durch das Atlantische Meer wieder sehr langsam dem Aequator nähert, bis er ihn bei St. Thomas schneidet. Auf dieser, über den Globus geführten Linie sieht man, wie alle Inseln und Land in ihrer Nähe Aberrationen derselben verursachen.

Betrachtungen über die Intensität der magnetischen Kraft in Italien, die man bisher noch nicht besafs, sind nach Hansteen's Methode von Quetelet **) angestellt worden, und bestätigen ziem-

*) Poggend. Annal. XXI. 151.

**) A. a. O. pag. 153.

lich wohl die Richtung der von Hansteen angenommenen isodynamischen Linien.

Necker *) hat aufmerksam zu machen gesucht auf die ziemliche Uebereinstimmung der isodynamischen Linien der nördlichen Halbkugel mit der Erstreckung der Stratification der Gebirgsarten. Dieser interessante Gegenstand verdient Aufmerksamkeit, wiewohl es jedoch wahrscheinlich ist, dafs bei näherer Untersuchung diese Uebereinstimmung an anderen Stellen fehlschlagen wird. Inzwischen ist es klar, dafs die Abweichung dieser Linien von der Regelmäfsigkeit irgend eine, in der Construction der Erdkugel begründete Ursache haben müsse, und ist die Vermuthung von electrischen Strömen, als Ursache der Polarität der Erde, richtig, so ist nichts natürlicher, als dafs der Lauf dieser Ströme von den Erdschichten auf die eine oder andere Weise so geleitet werden könne, dafs sie von dem regelmäfsigen Umlauf abweichen, und dadurch die Fehlweisungen des Compasses bestimmen.

Fox **) hat bei häufigen Beobachtungen über die magnetische Intensität gefunden, dafs sie Veränderungen unterworfen ist, die oft ganz schnell kommen und kurz dauern. Sie werden zuweilen in Begleitung von Nordlichtern beobachtet, zuweilen ist ihre Ursache nicht einzusehen. Er glaubt ferner gefunden zu haben, dafs die Intensität schwächer ist, sowohl bei sehr feuchter, als bei sehr trockner Jahreszeit. Veränderungen in den Winden und Schneegestöber schienen ebenfalls auf die Intensität zu wirken. Es ist möglich, dafs diese Angaben durch wiederholte Versuche nicht bestätigt

*) Journ. of the Roy. Inst. I. 372.

**) Phil. Mag. and Ann. IX. 361.

werden; seitdem man aber zu vermuthen angefangen hat, daſs die magnetische Polarität eine Folge von electrischen Strömen ist, ist es ganz natürlich, kleine Veränderungen im magnetischen Zustand der Erde erwarten zu können, welche durch meteorologische Ursachen veranlaſst werden.

Allgemeine physikalische Verhältnisse. Capillarität. Ueber die Capillaritäts-Phänomene sind zwei Arbeiten erschienen, und zwar von den gröſsten Geometern unserer Zeit. Die eine ist von Gauſs *) und gründet sich auf dieselben physikalischen Postulate, wie Laplace's Theorie desselben Gegenstandes, hat aber andere Berechnungen; die andere ist von Poisson, der sich von seinem Vorgänger darin unterscheidet, daſs er als Ursache der Capillaritäts-Phänomene eine Molecular-Attraction annimmt, modificirt nicht allein, wie bei Laplace, durch die Krümmung der Oberflächen, sondern auch durch einen eigenen Zustand in der Oberfläche der Liquida. Er sucht nämlich zu zeigen, daſs, nach einem unbekannten Gesetz, die Dichtheit in einem Liquidum in dem Grade abnehme, als man sich seiner freien Oberfläcke nähert, und daſs seine Dichtheit ganz ungleich sei auf dieser Oberfläche und in einer Tiefe, welche etwas weniges den Radius der Wirksamkeit ihrer Molecule übersteigt, welcher Abstand hinreichend ist, daſs daselbst die Dichtheit gleich sei mit der im Innern der Flüssigkeit. In seine Abhandlung hat Poisson auch die Erklärung der unter dem Nahmen Endosmose (Jahresb. 1830 p. 70.) neuerlich entdeckten Erscheinungen aufgenommen. Dutrochet, welcher lange ihren elec-

---

*) Principia generalia theoriae figurae fluidorum in statu aequilibrii. Göttingen 1830.

trischen Ursprung verfochten hatte, hat sich durch erneuerte Untersuchungen überzeugt, daſs sie, wie Poisson gezeigt hat, nur ein Capillaritäts-Phänomen ist *).

Ausflieſsen von Flüssigkeiten

Lechevalier **) hat über das Ausflieſsen von Flüssigkeiten durch Oeffnungen mit dünnen Wänden Untersuchungen angestellt. Er untersuchte dabei nicht allein, in welcher Ordnung die Theile der Flüssigkeit im Gefäſse sich der Oeffnung nähern, sondern auch die Gestalt des sich bildenden Wasserstrahles, seine abwechselnden Ausdehnungen und Zusammenziehungen, und seine endliche Auflösung in Tropfen, so wie den Druck der in Bewegung befindlichen Flüssigkeit auf einen fixirten, festen, hineingesenkten Körper, welcher Druck nicht mehr auf allen Seiten des Körpers gleich bleibt, sondern um so ungleicher wird, je mehr die Flüssigkeit in Bewegung geräth. Es glückte jedoch Lechevalier eben so wenig, als seinen Vorgängern, aus seinen Versuchen einfache Gesetze aufzufinden, welche bei Berechnungen zur Ausmittelung dieses höchst verwickelten Theils der Physik zu Grunde gelegt werden könnten.

Challis ***) hat eine theoretische Bestimmung der Bewegung der Flüssigkeiten versucht, und ist durch Berechnungen zu dem Resultat gelangt, daſs wenn Wasser in einem konischen Gefäſse hinunter flieſst, die Geschwindigkeit auf einer auf die Achse senkrechten Ebene in allen Punkten gleich ist, so daſs sich die Flüssigkeit gewissermaaſsen in parallelen Scheiben senkt. Dieses Resultat ist jedoch nicht

---

*) Journal de Ch. med. VII. 610.

**) Le Lycée, 11. Sept. 1831.

***) Phil. Mag. and Annales IX. 7.

mit dem von Lechevalier übereinstimmend, nach welchem man, wenn die Flüssigkeit mit einem Pulver von gleichem spec. Gewicht vermengt ist, deutlich sieht, dafs sich diefs nicht so verhält, und dafs Punkte von gleicher Bewegungs-Geschwindigkeit in der Flüssigkeit durch Vereinigung eine elliptische Linie bilden, so wie dafs die Bewegung in einem weiteren Abstand in vertikaler als in horizontaler Richtung beginnt.

Stillstehende Wellen um unbewegliche Körper in fliefsendem Wasser.

Poncelet *) hat Untersuchungen angestellt über die stillstehenden Wellen, die sich an und hinter einem in fliefsendem Wasser befindlichen, unbeweglichen, schmalen Körper bilden, oder die auf einer ruhenden Wasserfläche durch die Bewegung eines hineingesenkten Körpers entstehen. Die Beschaffenheit dieser Abhandlung gestattet keinen Auszug.

Bewegung eines Pendels in der Luft.

Bekanntlich hat Bessel im J. 1828 einen vorher nicht in Rechnung gebrachten, aber doch Einflufs habenden Umstand bei der Reduction der Pendel-Schwingungen von einem gegebenen atmosphärischen Druck auf den luftleeren Raum nachgewiesen. Dieser Umstand ist die Verminderung der Schwere des Pendels, welche, aufser der durch die Einsenkung in die Luft bewirkten, von der Bewegung der Luft mit dem Pendel herrührt. Poisson **) hat diese Materie zum Gegenstand einer mathematischen Abhandlung gemacht, in der er alle nun bekannte, mitwirkende Umstände aufgenommen hat, um hierauf eine richtigere Berechnung der Länge des Secundenpendels zu gründen.

Meteorologie.

Wiewohl die Meteorologie und ihre Entwickelung zu einer anderen Abtheilung dieser Jahresbe-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 5.

**) Poggend. Annal. XXI. 177.

richte gehört, glaube ich hier doch zwei wichtige Abhandlungen von Dove über diesen Gegenstand anführen zu müssen; die eine nämlich über die Passatwinde *), und die andere über die täglichen regelmäſsigen Veränderungen des Barometers **). Dove leitet sie von zwei täglichen Veränderungen in der Atmosphäre ab, die beständig in entgegengesetzter Ordnung mit einander gehen, so daſs sich die eine im Maximum befindet, wenn die andere im Minimum ist; dieſs ist nämlich die *Menge von Wassergas* in der Atmosphäre, die um Mittag am gröſsten ist, und die *Dichtheit der Luft*, welche in Folge der Erwärmung dann am geringsten ist, was sich aber um Mitternacht ganz umgekehrt verhält. Durch diese tägliche, ziemlich regelmäſsige, Aenderung dieser beiden Umstände, entstehen die regelmäſsigen täglichen, in den temperirten Zonen kleinen, aber zwischen den Wendekreisen bedeutenden Aenderungen in der Barometerhöhe.

Ursache der Passatwinde und der tägl. Veränderungen des Barometers.

Aus demselben Grunde werde ich hier nur in der Kürze Olmsted's ***) Versuch, die Hagelbildung zu erklären, anführen. Nach ihm beruht sie darauf, daſs aus kälteren oder höheren Regionen Winde von so niedriger Temperatur einbrechen, daſs das Wassergas der Luftschicht, mit welcher sie sich vermischen, sich zu gefrorenen und so kalten Tropfen condensirt, daſs bei ihrem Falle sich noch mehr Wasser auf dieselben absetzt und gefriert; aus der Vis inertiae des neu hinzugekommenen sei hierbei die geringe Schnelligkeit erklärlich,

Entstehung des Hagels.

*) Poggend. Annal. XXI. 177.

**) A. a. O. XXII. 219.

***) Silliman's American Journ. of Science XVIII. 1.

womit der Hagel herabfällt; auch Lampadius *) und Christie's **) Erinnerungen dagegen.

Allgemeine Verhältnisse der Gase. Vermögen, dünne Häute zu durchdringen.

Bekanntlich durchdringen die Gase in ungleichen Verhältnissen feine Sprünge (Jahresb. 1829 p. 62.), Wasser und feuchte Häute (Jahresb. 1831 p. 55.); beim Kautschuck wurde eine solche Porosität nicht vermuthet, Mitchell hat aber neuerlich das Gegentheil gefunden ***). Nach der von ihm erfundenen Methode blies er Kautschuck zu dünnen, fast durchsichtigen Blasen auf, und füllte sie mit Wasserstoffgas; sie stiegen in seinem Zimmer in die Höhe, fielen aber nach 12 bis 24 Stunden wieder nieder, und hatten deutlich von dem eingeschlossenen Wasserstoffgas verloren. Er überband nun ein mit atmosphärischer Luft gefülltes Gefäfs luftdicht mit einer Kautschuckhaut, und stellte es unter eine mit Wasserstoffgas gefüllte Glocke. Da drang nun das Wasserstoffgas in das Gefäfs und spannte die Haut so weit an, dafs sie berstete. War das überbundene Glas mit Wasserstoffgas und die Glocke mit Luft gefüllt, so wurde die Kautschuckhaut in das Glas hineingedrückt, bis sie endlich ebenfalls platzte. Er machte sich dann aus einer langen Glasröhre einen ungleichschenkligen Heber, dessen kürzerer, an dem Ende trichterförmig erweiterter Schenkel mit einer dünnen Kautschuckhaut überbunden, und in dessen längeren Schenkel Quecksilber gegossen wurde, welches durch Neigung der Röhre in beiden Schenkeln gleich hoch zu stehen kam. Darauf wurde das mit der Haut überbundene Ende unter eine Glocke gebracht, die ein mit Quecksilber

*) N. Jahrb. der Ch. u. Phys. 1831. III. 76.

**) A. a. O. p. 87.

***) Journ. of the Roy. Inst. 101. 307.

gesperrtes Gas enthielt. Das Gas drang nun durch die Haut zur Luft in dem trichterförmigen Ende, während eine geringe Menge Luft in entgegengesetzter Richtung herausdrang, und wobei die Bewegung des Quecksilbers in der längeren Röhre sowohl die Geschwindigkeit als den Grad der Stärke des Eindringens zu erkennen gab. Auf diese Weise ergab es sich, dafs Ammoniak am raschesten geht, in der Art, dafs davon in einer Minute so viel durch die Blase hindurch ging, wie von Schwefelwasserstoff in $2\frac{1}{2}$ Minute, von Cyangas in $3\frac{1}{2}$, von Kohlensäuregas in $5\frac{1}{2}$, von Stickoxydulgas in $6\frac{1}{2}$, von Arsenikwasserstoffgas in $27\frac{1}{2}$, von ölbildendem Gas in 28, von Wasserstoffgas in $37\frac{1}{2}$, von Sauerstoffgas in 113 Minuten, von Kohlenoxydgas in 2 Stunden und 40 Minuten, und von Stickgas in 3 Stunden und 15 Minuten. Das Steigen konnte allmälig so vermehrt werden, bis die Blase eine Quecksilbersäule von 63 Zoll Höhe trug, was 2 Atmosphären entspricht, worauf sie platzte. Dabei war nicht zu bemerken, dafs das Eindringen mit abnehmender Schnelligkeit geschah. Diese Versuche dienen noch ferner zur Stütze der Vorstellung, dafs die Aufsaugung der Gase durch Kohle und durch Flüssigkeiten, die Lösung fester Körper in Wasser, die Durchdringung der Häute von Gasen und von, auf den beiden Seiten ungleich beschaffenen Flüssigkeiten (Endosmose) zu einer und derselben Klasse von Erscheinungen gehören, wie ich es für die ersteren in meinem Versuch zur Entwickelung der electrochemischen Theorie schon vor längerer Zeit zu zeigen gesucht habe. Die Wichtigkeit der Verallgemeinerung dieses Verhaltens einsehend, stellte Mitchell eine Menge Versuche an über die Eigenschaft der Gase, feuchte organische Häute zu durchdringen, und machte da-

von auf mehrere physiologische Umstände, wie z. B. die scheinbare Absorption der Gase im thierischen Körper, Anwendung. Er zeigte, dafs Versuche über Endosmose, die mit einer zwischen Wasser auf der einen, und Alkohol oder Aether auf der anderen Seite befindlichen dünnen Kautschuckhaut das Resultat geben, dafs der Alkohol oder Aether in gröfserem Verhältnifs zum Wasser übergeht, wovon gerade das Gegentheil statt findet bei Anwendung einer feuchten Ochsenblase; und diefs beruht natürlicher Weise auf der ungleichen Capillar-Attraction dieser Körper zu der einen oder anderen dieser Flüssigkeiten. Er suchte ferner mit dieser Erscheinung die Verbreitung der Gase in einander in Zusammenhang zu bringen, und beschreibt einige recht artige Versuche, um vermittelst flüchtiger Körper auf Wasser Bewegungen hervorzubringen, die ich hier anführen will: Man schneidet aus Kork ein kleines flaches Parallelepiped, und befestigt an zweien diagonal gegenüber stehenden Punkten der Längeseiten ein Par Campherstücke. Legt man nun diesen kleinen Apparat auf reines Wasser, so fängt er sogleich an zu rotiren, und fährt damit so lange fort, als noch Campher übrig ist. Schneidet man aus Kork einen kleinen flachen Kahn, in dessen Hintertheil man eine Aushölung macht, von welcher aus ein feiner Baumwollenfaden auf die Wasserfläche geleitet wird, und giefst dann etwas Aether in die Hölung, so fängt der Kork an sich fortzubewegen, und kann durch Anbringung eines kleinen Steuers gerade aus oder in Kreisen gesteuert werden.

Wägung der Gase.

Buff *) hat zu zeigen gesucht, dafs man das Gewicht der Gase auf die Weise bestimmen könne,

*) Poggend. Annal. XXII. 242.

dafs man das Gefäfs, woraus sich das Gas entwickelt, vor und nach der Operation wiegt, und zugleich das entwickelte Gas mifst. Bei Beobachtung der nöthigen Vorsicht, dafs das Gas aus dem gewogenen Apparat weder Wasser noch andere Substanzen mit sich führe, und bei Anwendung von Maafsgefäfsen, die mit zuverlässiger Genauigkeit graduirt sind *), möchte man durch diese Methode zu recht guten Approximationen gelangen können, wie auch Buff durch die Proben mit Sauerstoffgas, Schwefligsäuregas, Salzsäuregas und nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas bewiesen hat. Indessen möchte dieses Verfahren doch nur für solche Fälle zu empfehlen sein, wo das gewöhnliche nicht anwendbar ist, oder für solche, wo man nur ein approximatives Resultat braucht, z. B. wenn es sich darum handelt zu bestimmen, ob ein entwickeltes Gas das spec. Gewicht hat, welches dasselbe nach seiner vermutheten Natur haben mufs.

Zusammendrückung von Gasen.

Niemann **) hat Faraday's Versuche über die Liquefaction der Gase durch Druck (Jahresb. 1825 p. 52.) wiederholt, und hat im Ganzen dieselben Resultate erhalten. Die beiden Oxyde vom Stickstoff, Fluorbor- und Fluorkieselgas konnte Niemann nicht condensiren; (das Stickoxydulgas wurde jedoch von Faraday condensirt). — Als das condensirte Chlor in die saure Manganlösung, worin es sich gebildet hatte, zurückgegossen wurde, theilte es sich, $\frac{3}{4}$ davon senken in der Flüssigkeit unter, und $\frac{1}{4}$ schwamm darauf. Der letztere Theil war dunkler und wahrscheinlich wasserhaltig. Chlor-

*) Und bei Anwendung von Gewichten, die mit dem Maafs vollkommen übereinstimmen. W.

**) Brande's Archiv XXXVI. 175.

oxyd (Euchlorin) verhielt sich nicht so, sondern sank ganz unter. Die liquide Kohlensäure konnte durch eine 20parige electr. Säule von 4zölligen Platten nicht zersetzt werden.

Niemann fand für die condensirten Liquida folgende specifische Gewichte:

Chloroxyd	1,4 bis 1,5
Chlorige Säure . . .	1,5
Schwefelwasserstoff .	0,6
Kohlensäure	0,6 bis 0,7

Folgendes sind die Druckgrade, welche nach Faraday's und Niemann's Versuchen zur Condensation der Gase erforderlich sind:

	Atmosph.	Temp.	Beobacht.
Ammoniak . . .	6⅛	10°	F.
	6½ bis 7	12°,5	N.
Chlor	4	15°,5	F.
	6½	0°	N.
	8½	12°,5	N.
Chlorige Säure . .	60	12°,5	N.
Chloroxyd . . .	8¾	15°	N.
Cyan	4	12°,5	N.
Kohlensäure . . .	36	0°	F.
	40	0°	N.
	58 bis 60	12°,5	N.
Chlorwasserstoffsäure	33	0°	N.
	40	12°,5	N.
	40	10°	F.
Schwefelwasserstoff	17	12°	F.
	54	0°	N.
	58	12°,5	N.
Schweflige Säure .	2	7°	F.
	3	12°,5	N.
Stickoxydul . . .	50	7°	F.

Die Uebereinstimmung ist ziemlich gut, mit Ausnahme von Chlor und Schwefelwasserstoff.

Bei Vergleichung der Versuche von Faraday über den Kochpunkt der comprimirten Gase, mit denen von Dulong über den Kochpunkt des Wassers unter hohem Druck, hat Dove *) das Resultat gefunden, dafs beim Druck einer gleichen Atmosphären-Anzahl der Kochpunkt bei den Gasen in demselben Grade erhöht wird, wie beim Wasser, so dafs bei einem Druck von 44 bis 50 Atmosphären der Kochpunkt bei allen zwischen 7° und 8° steigt. Bei Erhöhung des Drucks von 20 auf 36 steigt der Kochpunkt um 11° bis 12°, und von 5 bis $6\frac{1}{2}$ Atmosphären um ungefähr 10 Grade. Hiervon hat er ferner berechnet, dafs bei dem gewöhnlichen Luftdruck der Condensationspunkt des Stickoxydulgases bei —158°, der des Kohlensäuregases bei —146°, der des Salzsäuregases bei —130°, und der des Ammoniakgases bei —53° ist. Bemerkenswerth ist, dafs von den berechneten Gasen gerade zwei Wasserstoffsäuren, Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff, diejenigen waren, welche am bedeutendsten von dieser Uebereinstimmung mit der Tension des Wassers unter erhöhtem Druck abwichen.

Ueber die relativen Gewichte der Atome.

Gaudin **) hat ein proportionales Verhältnifs zwischen den Atomgewichten der einfachen Körper aufzufinden gesucht; er stellt diejenigen zusammen, die sich in ihren Eigenschaften am meisten gleichen, wie z. B. Fluor, Chlor, Brom und Jod, und findet, dafs sich ihre relativen Atomgewichte verhalten wie 1, 2, 5 und 8; ferner Sauerstoff, Schwe-

*) Poggend. Annal. XXIII. 290.

**) Le Lycée, 10. Nov. 1831.

fel, Selen und Tellur, welche dasselbe gegenseitige Verhältnifs haben; desgleichen Stickstoff, Phosphor, Arsenik und Antimon; Lithium, Natrium und Kalium, welche sich wie 1, 2, 5 verhalten; Calcium, Strontium, Barium und Blei, wie 2, 5, 8, 13. Hieraus zieht er den Schlufs, dafs zwischen den Atomgewichten der Körper von einer Klasse ein solches Verhältnifs bestehe, dafs es durch 1, 2, 5, 8, 13 u. s. w. ausgedrückt werden könne. — Der einzige von den angeführten Fällen, wo einigermaafsen eine Annäherung zu einem solchen Verhältnifs statt findet, ist zwischen Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur, bei denen sich die Atomgewichte wie 1,000, 2,011, 4,946 und 8,064 verhalten; allein in allen übrigen fehlt die Uebereinstimmung mit Gaudin's Reihe in dem Grade, dafs man mit aller Sicherheit die Richtigkeit der Angabe verwerfen kann. Auch habe ich sie nur aus dem Grunde angeführt, weil Betrachtungen der Art immer Aufmerksamkeit verdienen, und es leicht möglich ist, dafs man einmal auf ähnliche Weise ganz unvermuthet ein wichtiges Verhältnifs entdeckt.

Osann *) hat eine neue Art die Atomgewichte zu bestimmen versucht, nämlich durch Pulvern des Körpers, Abmessung bestimmter Volumen des Pulvers und Wägung. Daraus ging hervor, dafs das, was er als die Atomgewichte fester Körper erhielt, etwas anderes ist, als was wir darunter verstehen, für welche letztere er den Nahmen Mischungsgewichte vorschlägt. Dabei ergab es sich, dafs seine Atomgewichte gerade Submultipeln der Mischungsgewichte sind, so dafs ein bestimmtes Verhältnifs zu bestehen scheine zwischen dem Atomgewichte

---

*) Kastner's Archiv der Ch. u. Meteorol. IV. 322.

eines Körpers im gewöhnlichen Sinn, und dem relativen Gewichte eines gegebenen Volumens seines Pulvers. Da es aber nicht in der Möglichkeit liegt, Pulver von gleicher Feinheit hervorzubringen, d. h. von der Art, dafs alle Pulvertheilchen gleiche Gröfse haben, und da Umstände, von denen das Einfüllen abhängt, wenn sie auch mit Sorgfalt gleich gewählt sind, doch mit der ungleichen Feinheit und dem ungleichen spec. Gewicht etc. der Pulvertheilchen, veränderlich sind, so ist es leicht begreiflich, dafs aus Resultaten, die auf solchem Wege gewonnen sind, niemals nur einigermaafsen zuverlässige Schlüsse gezogen werden können.

Isomerie, Unterscheidung von damit analogen Verhältnissen.

Die Ideen, welche ich im letzten Jahresb. p. 44. in Betreff der isomerischen Körper, d. h. derjenigen Körper anführte, welche verschiedene Eigenschaften, aber gleiche Zusammensetzung haben, sind nicht ohne ausführlichere Anwendung geblieben, die sich noch mit jedem Tage erweitert. Um jedoch nicht Erscheinungen von nicht völlig gleicher Art mit einander zu verwechseln, ist es nothwendig, den Begriff vom Worte *Isomerie* genau zu bestimmen. Ich erwähnte, dafs ich darunter Körper verstehe, die aus einer gleichen absoluten und relativen Atomen-Anzahl derselben Elemente zusammengesetzt sind und gleiches Atomgewicht haben, wie z. B. die beiden Zinnoxyde, die beiden Phosphorsäuren u. s. w., womit nicht der Fall zu verwechseln ist, wo die relative Anzahl der Atome gleich ist, die absolute aber ungleich. So ist z. B. die relative Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen im ölbildenden Gas und im Weinöl absolut gleich (nämlich die Anzahl der Wasserstoffatome ist doppelt so grofs, als die der Kohlenstoffatome); allein in einem Atom vom Gase sind blofs 1 Atom Koh-

lenstoff und 2 At. Wasserstoff enthalten, CH^2, während dagegen im Weinöl 4 Atome Kohlenstoff und 8 Atome Wasserstoff enthalten sind, $= C^4 H^8$. Um diese Art von Gleichheit in der Zusammensetzung, bei Ungleichheit in den Eigenschaften, bezeichnen zu können, möchte ich für diese Körper die Benennung *polymerische* (von πολυς mehrere) vorschlagen. Allein es gibt noch andere Verhältnisse, wo Körper, im eigentlichen Sinne des Wortes, isomerisch scheinen, d. h. dieselbe relative und absolute Atomenanzahl derselben Elemente enthalten können, ohne es jedoch vollständig zu sein. Ein solcher Fall ist, wenn Körper aus zwei zusammengesetzten Atomen der ersten Ordnung bestehen, die sich auf verschiedene Weise gegen einander umlegen, und in Folge dessen ungleiche Körper bilden können; z. B. $\dot{Sn}\dddot{S}$, schwefelsaures Zinnoxydul, und $\ddot{Sn}\ddot{S}$, basisches schwefligsaures Zinnoxyd enthalten eine gleiche absolute und relative Atomen-Anzahl derselben Elemente, und haben dasselbe Atomgewicht, können jedoch (im Fall das letztere Salz existirt, was ich nicht weiſs) nicht als ein und derselbe Körper betrachtet werden. Bei solchen Körpern ist es der Fall, daſs wenn sie eine gewisse Zeit lang bestanden haben, oder wenn die Temperatur geändert wird, eine Umlegung der Bestandtheile in ihnen vor sich geht, ohne daſs etwas hinzukommt oder davon weggeht, und daſs dadurch eine anders beschaffene Verbindung entsteht, welche Veränderung nicht selten von einer Temperatur-Erhöhung begleitet ist. Um solche Fälle bestimmt von Isomerie zu unterscheiden, können wir dafür die Bezeichnung *metamerische* Körper gebrauchen (von μετα, in derselben Bedeutung wie in Metamor-

morphose). Ein anderes Beispiel der Art bieten die schönen Erscheinungen bei der Cyanursäure und wasserhältigen Cyansäure dar (Jahresb. 1832, p. 82.), die sich abwechselnd in einander umwandeln können, ohne dafs etwas aufgenommen oder abgeschieden wird, indem die Cyanursäure von einem zusammengesetzten Atom der ersten Ordnung, oder einem Oxyd eines ternären Radicals, in ein zusammengesetztes Atom der zweiten Ordnung, nämlich in Cyansäure mit chemisch gebundenem Wasser, übergeht. Ich werde also diese beiden Körper metamerische Modificationen von einander nennen. — Dagegen aber würde ich, wenigstens vorläufig, den weifsen Körper, in den sich die wasserhaltige Cyansäure verwandelt, und die Cyanursäure als isomerische Oxyde desselben Radicals bezeichnen. Ich glaube, dafs diese Unterscheidungen nicht ohne Wichtigkeit sind für die richtige Auffassung der Erscheinung, und ich halte die gemeinschaftliche Ableitung der Benennungen von *μερος* für eine nicht unzweckmäfsige Erinnerung an den generischen Zusammenhang dieser speciellen Phänomene.

In einer Notiz über Isomerie hat **Dumas** einige Ideen und Ansichten hierüber gegeben *). Er scheint kein Gewicht auf die Unterscheidung der ungleichen Zustände, Isomerie und Metamerie, zu legen. Im Gegentheil liegt es in seiner Grundansicht, dafs beide durchaus dasselbe seien, wie aus seiner Ansicht von der Natur der beiden Phosphorsäuren hervorgeht, welche er durch die Formeln $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\text{P}}}+\dot{\text{H}}$ und $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}}+\text{H}$ ausdrückt, oder des Mangansuperoxyds $=2\ddot{\text{M}}\text{n}$ und $\dot{\text{M}}\text{n}\dddot{\text{M}}\text{n}$, was jedoch nicht auf die Fälle anwendbar

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 324.

wäre, wo die isomerischen Atome von der ersten Ordnung sind.

Dumas nimmt mehrere Grade von Isomerie an. Die Dimorphie ist der erste und der niedrigste Grad davon. Sie setzt stets eine ungleiche relative Lage der Atome voraus, ändert aber im Uebrigen nicht die Eigenschaften. Nimmt die Ungleichheit in diesen relativen Lagen zu, so entspringen daraus, mit Veränderung der Form, auch ungleiche chemische Eigenschaften, z. B. Knallsäure und Cyansäure, Weinsäure und Traubensäure, u. s. w. Bei noch gröfserer Aenderung in der Lage entstehen noch gröfsere Verschiedenheiten, sogar Verschiedenheit des Atomgewichts, nämlich die polymerischen und metamerischen Modificationen. Dumas geht dabei so weit, dafs er es vorschlagsweise als eine Möglichkeit aufstellt, es könnten Platin und Iridium, Kobalt und Nickel den isomerischen Verhältnissen analoge Modificationen eines und desselben Grundstoffs, und Wolfram und Molybdän vielleicht polymerische Modificationen sein, in der Art, dafs 1 Atom Molybdän eine isomerische Modification von 2 At. Wolfram wäre; — und andere Beispiele der Art, die ich hier übergehe. Ich halte es für sehr recht, eine neue Idee nach allen Seiten hin zu versuchen, wenn man sich dabei auch nicht streng an das halten kann, was für den Augenblick als wahrscheinlich zu betrachten ist; denn das Rechte erscheint zuweilen auf den ersten Anblick ungereimt, und jedenfalls ist diefs eine Methode, rascher zu den Resultaten zu gelangen, deren eine neue Idee fähig ist. Freilich kann es auch auf der anderen Seite nicht geleugnet werden, dafs die Frage von einem mit der Isomerie gleichartigen Verhalten zwischen Elementen, die analoge, aber doch bestimmt verschiedene chemische

Verhältnisse haben, in ein Gebiet fällt, wo niemals unsere Vermuthungen geprüft werden können.

Im Zusammenhang mit diesen Ideen hat Dumas die Ansicht geltend zu machen gesucht, dafs die zusammengesetzten Atome erster Ordnung in der organischen Natur als aus binären Verbindungen zusammengesetzt betrachtet werden müssen; als Beispiel führt er die verschiedenen Aetherarten an, die alle Weinöl enthalten, verbunden mit Wasser oder Säuren zu Aether, und wobei das Weinöl bei allen diesen Körpern die generellen Charactere von Aether bestimmen, und das Wasser oder die Säuren die speciellen; und er bemerkt, dafs auch die electrochemische Theorie mit einem solchen Verhältnifs am besten übereinstimme. — Dieser wichtige Gegenstand verdient eine ausführliche und allgemeine Discussion. Mir hat es immer scheinen wollen, als wäre eine solche Ansicht nicht in ihrer ganzen Ausdehnung richtig. Aepfelsäure, Weinsäure, Essigsäure scheinen nicht dazu zu passen. Sie sind offenbar Oxyde von binären Radicalen. Und nimmt man an, dafs die Atome organischer Körper theils Oxyde von binären oder ternären Radicalen, und theils, wie Aether, nach der eben erwähnten Hypothese, aus binären Verbindungen zusammengesetzt seien, so möchte man wohl der Wahrheit am nächsten kommen, und es würde dann von hauptsächlicher Wichtigkeit sein, Wege aufzufinden, um zwischen einem Oxyd mit zusammengesetztem Radical und einer Verbindung zwischen binären Körpern unterscheiden zu können, — was in vielen Fällen recht leicht zu werden scheint.

Döbereiner *) hat gezeigt, dafs wenn ein Ge- *Metalloïde*

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. II. 87.

und ihre gegenseitigen Verbindungen.
Wasserstoff.

mische von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas in einem verschlossenen Raum verbrennt, so daſs sich das verbrennende Gas nicht ausdehnen kann, die Verbrennung mit einer Lichtentwickelung geschieht, die der von verbrennendem Phosphor ähnlich ist, und daſs sie selbst noch blendender werde, wenn das Gas vor der Anzündung mit einem Druck von einigen Atmosphären condensirt war. — Als ich Knallluft durch die bekannte, mit Scheiben von Metallgewebe gefüllte Sicherheitsröhre gehen lieſs, und das Gas an der Mündung derselben anzündete, fand auch ich, daſs es mit einer weiſsen und leuchtenden Flamme verbrannte. Döbereiner schlieſst hieraus, daſs nicht die Gegenwart fester Körper, die in der Flamme glühen und leuchten können, sondern die höchste mögliche Condensirung der Wärme die wesentliche Ursache des Leuchtens der Flamme sei. — Man muſs zugeben, daſs, in Beziehung auf den hier angeführten Fall, Döbereiner's Schluſs richtig ist, ohne daſs man aber deshalb den zuerst von H. Davy nachgewiesenen Umstand, daſs die Ursache des starken Lichts der meisten Flammen in dem Glühen von darin befindlichen festen Körpern begründet sei, für dadurch widerlegt zu halten hat; man braucht nur einen Platindrath in die Löthrohrflamme einer Spirituslampe zu führen, um sich zu überzeugen, daſs ein fester Körper bei einer Temperatur stark leuchtet, bei welcher ein gasförmiger nur so viel leuchtet, daſs es eben sichtbar ist.

Döbereiner *) hat ferner die Bemerkung gemacht, daſs wenn man in eine mit Knallluft gefüllte Glasflasche eine aus Platinschwamm und Thon gemachte kleine Kugel rasch bis mitten in die Fla-

---

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. III. 465.

sche einführt, diese durch die Explosion in tausend Stücke zerschmettert wird, dafs aber, wenn die Kugel nur ein kurzes Stück weit in den Hals geführt wird, zwar eine Explosion geschieht, die Flasche aber mehrentheils ganz bleibt.

Kohlenwasserstoff.

John Davy *) hat einige Versuche über das ölbildende Gas mitgetheilt, welche, aufser vielem Bekannten, eine früher nicht gemachte Beobachtung enthalten, die nämlich, dafs wenn sich bei der Bereitung des ölbildenden Gases aus Alkohol und Schwefelsäure, wie gewöhnlich, Schwefligsäuregas entwickelt, zugleich Kohlenoxydgas entsteht, welches sich dem ölbildenden Gas beimischt, und für sich erhalten und der Menge nach bestimmt werden kann, wenn man das erstere mit Chlorgas condensirt und den Rückstand mit einer alkalischen Lösung schüttelt. Davy will nie weniger als 10 pro C. Kohlenoxydgas im ölbildenden Gase gefunden haben, wohl aber mehr. Indessen sind Gründe vorhanden, diese Angabe für fehlerhaft zu halten. Ich verweise auf Chloräther weiter unten.

Schwefelwasserstoff.

Die ölartige Verbindung von Schwefel und Wasserstoff, die entsteht, wenn man eine wäfsrige Lösung von Hepar in Salzsäure tropft, und die wegen ihrer Analogie mit dem Wasserstoffsuperoxyd merkwürdig ist, ist von Thénard **) näher untersucht worden, wodurch diese Analogie noch mehr hervor gehoben worden ist. Derselbe bereitet diese Verbindung folgendermaafsen: Gelöschter Kalk wird mit überschüssigem Schwefel und Wasser gekocht, und die erhaltene Lösung unter Umrühren allmählig in Salzsäure gegossen, die mit ihrem doppelten Ge-

*) Edinburgh Journal of Science. N. S. VI. 44.

**) Annales de Ch. et de Ph. XLVIII. 79.

wichte Wassers verdünnt, und in einem unten zugepfropften Trichter enthalten ist. Der Schwefelwasserstoff sammelt sich in dem Halse des Trichters an. Die zuerst gebildete Portion ist fast farblos und wird für sich abgelassen; die zuletzt gebildeten Antheile sind oft gelbgrün und unklar. Diese Bereitungsmethode hat indessen einen grofsen Fehler, den Thénard eingesehen hat, ohne ihn vermieden zu haben; den nämlich, dafs die Lösung unterschwefligsaure Kalkerde enthält, deren freiwerdende Säure auf den Schwefelwasserstoff zersetzend einwirkt, dessen Schwefelgehalt dadurch zu hoch ausfällt. Besser wäre es gewesen, auf trocknem Wege Schwefelkalium zu bilden, und dieses dann mit Schwefel und Wasser zu kochen. Nach Thénard besitzt die Verbindung folgende Eigenschaften: Sie hat eine schwach gelbliche, oder gelbe, oder in's Braungrüne ziehende Farbe; sie erstarrt noch nicht bei —20°. Auf der Zunge, so wie auf der Haut überhaupt, bringt sie, gleich dem Wasserstoffsuperoxyd, einen weifsen Fleck hervor, mit einer stechenden Empfindung, die auf der Zunge unerträglich ist. Sie hat einen eignen hepatischen Geruch und reizt stark Augen und Nase. Sie hat eine ölartige Consistenz, und ist um so dickflüssiger, je mehr Schwefel sie enthält. Eine wenig liquide Probe hatte 1,769 spec. Gewicht. Sie wird nicht allein von der Wärme zersetzt, nämlich zwischen +60° und 70°, sondern auch diejenigen Körper, welche das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoffgas zerlegen, veranlassen die Zerlegung des liquiden Schwefelwasserstoffs in Schwefel und in entweichendes Schwefelwasserstoffgas. Unter reinem Wasser geht diese Zersetzung allmählig vor sich; am längsten wird sie durch eine Beimischung

von Säuren zum Wasser verhindert; von Alkali und Schwefelalkali dagegen wird sie sehr beschleunigt. Dabei ist es nicht die Neigung des Alkali's, sich mit Schwefel zu verbinden, welche die Zersetzung verursacht; denn diese geschieht mit so heftigem Aufbrausen, dafs der gröfste Theil des Schwefelwasserstoffgases entweicht. Es ist also, wie beim Wasserstoffsuperoxyd, die physikalische Relation des Alkali's zum Schwefelwasserstoff, welche, abgesehen von dem Verbindungsstreben, die Zersetzung bestimmt. Gepulverte Kohle, Pulver von Platin, Gold, Iridium zersetzen denselben mit Aufbrausen, eben so Pulver von Braunstein, Erden und verschiedenen Mineralien. Die Oxyde von Gold oder Silber, auf welche man den liquiden Schwefelwasserstoff tropfen läfst, werden augenblicklich und unter Feuererscheinung davon zersetzt. — In Wasser und in Alkohol ist er unlöslich, die Flüssigkeit wird aber durch Schütteln milchig, und enthält dann Schwefelwasserstoffgas aufgelöst. Von Aether wird er aufgelöst; aus der Lösung schiefst Schwefel in Krystallen an. Thénard's analytische Versuche mit diesem Körper gaben veränderliche Resultate; zu Folge derselben wäre darin ein Doppelatom Wasserstoff mit 6 bis 8 Atomen Schwefel verbunden, — offenbar eine Folge der unsicheren Bereitungsmethode. — Es ist sehr wahrscheinlich, dafs die Verbindung im reinen Zustande mit der Hepar proportional zusammengesetzt befunden werde, nämlich HS^5. Thénard beabsichtigte zu untersuchen, ob es nicht ein HS^2 gebe.

Stickgas-Bereitung.

Emmet *) hat eine sehr leichte Bereitungsmethode des Stickgases angegeben. Man schmilzt

*) Journ. of the roy. Inst. I. 384.

salpetersaures Ammoniak mit einigen ganzen Zinkstücken in einer Retorte und fängt das Gas auf. Das Zink zersetzt die Salpetersäure in Stickgas, und das Ammoniak entweicht. Beim Auffangen des Gases über Wasser wird das Ammoniak verschluckt. Emmet hängt ein aufgerolltes Zinkblech an einen Stahldrath, welcher durch den, auf den Tubulus der Retorte gesetzten Kork gesteckt ist, um auf diese Weise beliebig mehr oder weniger Zink in das geschmolzene Salz einsenken zu können. Die Operation ist kostbarer, als die mit Chlor und Ammoniak.

Entzündung des Phosphors in verdünnter Luft.

Bekanntlich entdeckte van Marum, daſs Phosphor die Eigenschaft hat, sich in einer Luft zu entzünden, die rasch verdünnt wird, wenn derselbe in Baumwolle gewickelt, mit Harz oder Schwefel bestreut ist. Diese Entdeckung ist in den letzteren Auflagen meines Lehrbuches unrichtigerweise van Bemmelen zugeschrieben worden, welcher dieselbe nur wiederholt und bestätigt hat. Houtou-Labillardiere entdeckte, daſs das mit Luft vermischte, nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas bei der Verdünnung sich entzündet und explodirt, woraus also hervorgeht, daſs die Luftverdünnung um den Phosphor seine Entzündung veranlaſst; auf welche Weise aber hierbei Harzpulver oder Schwefelpulver mitwirkend sei, war nicht bekannt. Bache *) hat darüber eine Untersuchung angestellt, woraus hervorgeht, daſs die meisten pulverigen Körper die Entzündung des Phosphors in verdünnter Luft veranlassen, so namentlich Pulver von Kohle, mehreren Metallen, Alkalien, Erden, Salzen u. s. w., daſs sich aber bei +16° ein Stück Phosphor von selbst

*) Edinb. Journ. of Science. IV. 370.

entzündet, wenn man es in der Luft bei gewöhnlichem Druck mit Kohlenpulver bestreut. Bei dieser Temperatur schmilzt der Phosphor, wenn er mit Pulver von Platinschwamm, Antimon, Pottasche, Kalk, Kreide, Kieselerde bestreut wird; und erhöht sich dabei die Temperatur noch etwas mehr, so entzündet er sich auch. Wiewohl also diese Versuche nicht erklären, aus welcher Ursache sich der Phosphor bei Luftverdünnung entzündet, so zeigen sie doch, daſs das Bestreuen mit pulverigen Körpern seine Entzündlichkeit selbst in freier Luft befördere, wahrscheinlich durch Zurückhaltung der erhöhten Temperatur, womit die freiwillige Oxydation des Phosphors zu phosphoriger Säure begleitet ist.

Chlorschwefel.

H. Rose *) hat den Chlorschwefel untersucht. Nach den Analysen von H. Davy und Bucholz nahm man an, der Schwefel könne sich mit Chlor in zwei Verhältnissen verbinden, von denen das eine, nach Davy's Analyse, aus SCl^2 zu bestehen schien, eine Zusammensetzung, die später von Dumas **) bestätigt wurde; das andere dagegen besteht, nach der Analyse von Bucholz, aus SCl, oder aus einem einfachen Atom von jedem. Rose hat gezeigt, daſs das nach Dumas Bereitungsmethode erhaltene, und von diesem also analysirte Präparat genau die von Bucholz angegebene Zusammensetzung hat, nämlich 47,6 Schwefel und 52,4 Chlor. Zur Beantwortung der Frage, ob durch Einwirkung von Chlorgas auf Schwefel eine Verbindung von der von Dumas angegebenen Zusammensetzung erhalten werden könne, lieſs Rose einen liquiden Chlorschwefel so lange Chlorgas absorbiren, bis er völlig

*) Poggend. Annal. XXI. 431.

**) A. a. O. IV. 474.

damit gesättigt war. Er nahm dadurch eine tiefere Farbe an, und hauchte Chlorgas aus, gerade wie eine bloſse Auflösung (nicht Verbindung) von Chlorgas in Chlorschwefel. Er bestand aus 36,04 Schwefel und 63,96 Chlor, enthielt also bei weitem noch nicht so viel Chlor, als die Verbindung nach Dumas enthalten müſste. Das Verhältniſs ist hier so nahe $S^2 Cl^8$, daſs es wohl untersucht zu werden verdiente, wie sich diese Verbindung bei der Destillation verhält; denn es ist nicht wohl denkbar, daſs Chlorschwefel so viel Chlorgas in unverändertem Zustand aufnehmen könne, und es wäre wohl möglich, daſs die untersuchte Verbindung $S^2 Cl^3$ gewesen wäre, welche ihr mehrfaches Volumen Chlorgas absorbirt gehabt hätte. Rose schlieſst aus seinen Versuchen, daſs wenn es auch eine Verbindung von 1 At. Schwefel mit 2 At. Chlor gebe, sie doch nicht durch Einwirkung von Chlorgas auf Schwefel hervorgebracht werden könne. Eine Verbindung von Chlorschwefel mit mehr Schwefel, wie sie durch Auflösen von Schwefel in erwärmtem Chlorschwefel entsteht, schien ebenfalls nur als eine bloſse Auflösung betrachtet werden zu müssen, da der hinzugekommene Schwefel herauskrystallisirte, und der zurückbleibende Schwefelgehalt mit der Temperatur bei der Krystallisation variirte.

Schwefelkohlenstoff, Tension seines Gases.

Marx *) hat eine ausführliche und, wie es scheint, sehr genaue Untersuchung über die Tension des gasförmigen Schwefelkohlenstoffs angestellt von —7° R. an bis +47°,5, wo er eine Quecksilbersäule von 40,8 Par. Zoll Höhe trägt. Er fand seinen Kochpunkt bei +37°,5 R. oder 46°,9 C. Die von Despretz angestellten Versuche über den-

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. III. 460.

selben Gegenstand fand Marx äufserst fehlerhaft; eben so wenig wurde der Dalton'sche Satz, dafs alle gasförmigen Körper bei einer gleich grofsen Anzahl Grade über und unter ihrem Kochpunkt gleiche Tension haben, bei dieser Untersuchung bestätigt.

Bromwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoff.

Nach Serullas Beobachtung *) gibt die Bromwasserstoffsäure mit Phosphorwasserstoff eine analoge Verbindung wie die Jodwasserstoffsäure. Man erhält sie, wenn Bromwasserstoffsäuregas zu Phosphorwasserstoffgas gelassen wird, wobei sich beide Gase mit einander condensiren und auf der inneren Seite der Glocke Zusammenhäufungen von cubischen Krystallen bilden, die von einer Stelle zur anderen sublimirt werden können. Sie sitzen sehr fest auf dem Glase; in einer Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel kann dieses Salz unverändert aufbewahrt werden.

Jodwasserstoffsaurer Phosphorwasserstoff.

Serullas **) hat zugleich die Eigenschaften der schon früher bekannten, von Dulong entdeckten, Verbindung von Jodwasserstoffsäure mit Phosphorwasserstoff näher untersucht. Er gibt dafür folgende Bereitungsweise an. In eine tubulirte Retorte bringt man 4 Th. Jod und 1 Th. gepulverten Phosphor, die man mit grobem Glaspulver genau mengt; alsdann befeuchtet man das Gemenge mit etwas mehr als $\frac{1}{2}$ Th. Wasser (z. B. 60 Grammen Jod, 15 Grm. Phosphor und 8 bis 9 Grm. Wasser). Nachdem man den Tubulus der Retorte verschlossen hat, fügt man vermittelst eines Korks an den Hals derselben ein weiteres Glasrohr, dessen anderes Ende mit einem Kork verschlossen wird, durch den eine

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVIII. 90.

**) A. a. O. p. 93.

abwärts gebogene Glasröhre gesteckt ist, deren Mündung in Wasser tauchen kann. Indem das Gemenge in der Retorte gelinde erhitzt wird, entsteht Jodwasserstoffsäure und unterphosphorige Säure; diese wird in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff zersetzt, welcher letztere sich mit der Jodwasserstoffsäure zu der salzartigen Verbindung verbindet. Durch gelindes Erhitzen treibt man sie nicht allein aus der Retorte, sondern auch aus ihrem Hals bis in das Glasrohr, worin sie sich in Gestalt einer harten Kruste ansetzt, die 12 bis 15 Th. wiegt. Die im Ueberschufs sich bildende Jodwasserstoffsäure entweicht und wird vom Wasser aufgenommen. Die erhaltene salzartige Verbindung ist etwas gelblich und mufs nochmals umsublimirt werden. Am besten ist es hierbei noch eine geringe Spur Wasser zuzusetzen, weil sie dadurch in gröfseren und regelmäfsigeren Krystallen erhalten wird. Die sich dabei bildende Jodwasserstoffsäure bleibt, als weniger flüchtig, zurück. Die erhaltene Verbindung ist flüchtig bei einer Temperatur, die noch nicht bis zu $+128^{0}$ geht. In Gasform läfst sie sich entzünden und verbrennt. Für sich wird das Gas nicht zersetzt, selbst nicht, wenn es durch glühende Röhren von Glas oder Porzellan getrieben wird. Von Wasser wird sie zersetzt in nicht selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas und in Jodwasserstoffsäure. Ist diese aber concentrirt, so wird jene von dem darin enthaltenen Wasser nicht mehr zersetzt. Salpetersäure, Chlorsäure, Bromsäure oder Jodsäure, auf die Verbindung getropft, zersetzen dieselbe unter Feuererscheinung. Ueberchlorsäure entzündet dieselbe nicht, zersetzt sie aber in der Wärme. In Schwefelsäure entwickelt sie ein Gemenge von Schwefligsäure- und Schwefelwasserstoffgas, und in

der Säure schlägt sich Phosphor, Schwefel und Jod nieder. — Die Wirkung der Alkalien darauf hat Serullas zu untersuchen vergessen. Chlorsaures, jodsaures und bromsaures Kali entzünden dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur. Salpeter muſs dazu erst erhitzt werden, eben so überchlorsaures Kali. Metalloxydsalze werden davon in der Art verändert, daſs zuerst die Jodwasserstoffsäure ihre Reaction äuſsert und Phosphorwasserstoff frei wird, wenn das Metallsalz in unzureichender Menge vorhanden war; oder es äuſsert auch das letztere Gas seine Wirkung auf den überschüssig vorhandenen Antheil des Salzes. Gepulvertes salpetersaures Silberoxyd auf das Salz gestreut, bildet, unter heftiger Zersetzung der Salpetersäure, Jodsilber und phosphorsaures Silberoxyd. Wird bloſs Silberoxyd darauf gestreut, so entsteht Jodsilber, und es entwickelt sich phosphorwasserstoffgas, welches sich entzündet. Vermischt man das Salz mit Quecksilberbromid, so entsteht eine Doppelzersetzung, man erhält Quecksilberjodid und bromwasserstoffsauren Phosphorwasserstoff, gemengt jedoch mit unzersetztem jodwasserstoffsauren Salz, zugleich wird etwas Bromwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoffgas abgeschieden. Macht man denselben Versuch mit Quecksilberchlorid, so erhält man Jodquecksilber, Salzsäuregas und Phosphorwasserstoffgas, das ich die beiden letzteren nicht mit einander verbinden. Mit Cyanverbindungen erhält man ein Jodür, Cyanwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoffgas. Von wasserfreiem Alkohol wird das Salz ebenfalls zersetzt, es entwickelt sich Phosphorwasserstoffgas, und es bildet sich Jodwasserstoffäther, welcher aus der Flüssigkeit durch Wasser niedergeschlagen wird. Schwefelsäurehaltiges Weinöl ($=\ddot{S}+C^4H^8$) wird in der Wärme sogleich, bei

gewöhnlicher Temperatur nur langsam davon zersetzt, unter Bildung von Schwefelwasserstoff, phosphoriger Säure und Jodwasserstoffäther. — Wie sich Kalium oder dessen Amalgam zu diesem Salz verhält, hat Serullas nicht untersucht, obgleich in diesem Fall die basischen Eigenschaften des Phosphorwasserstoffs gewiſs ein wichtiger Gegenstand der Forschung gewesen wären.

Chlorjod. Liebig *) hat gefunden, daſs Jod nicht so viel Chlor absorbiren kann, daſs die Verbindung 1 Atom Jod und 5 At. Chlor entspricht, sondern es nimmt stets weniger auf. Nachdem festes Chlorjod mehrere Tage mit Chlorgas in Berührung gelassen war, lieſs es, beim Neutralisiren seiner wäſsrigen Auflösung mit kohlensaurem Natron, viel Jod fallen. Beim Auflösen von festem Chlorjod in Wasser entsteht daher niemals bloſs Jodsäure und Salzsäure, sondern entweder eine niedrigere Oxydationsstufe von Jod, oder eine Lösung von Jod in Salzsäure. Im ersteren Falle wird diese Oxydationsstufe bei Zusatz von Alkali in Jod und Jodsäure zersetzt.

Brom- und Jod-Kiesel. Serullas **) hat den Bromkiesel untersucht, der bisher noch nicht dargestellt war. Man erhält ihn, wenn man Bromgas über ein stark glühendes, inniges Gemenge von Kohle und Kieselerde leitet. Das Product ist eine Flüssigkeit, welche viel überschüssiges Brom enthält; (dieser Ueberschuſs möchte jedoch dadurch zu vermeiden sein, daſs man das glühende Gemenge sehr verlängert, und im Verhältniſs zur Kohle einen Ueberschuſs von Kieselerde anwendet). Sie muſs über Quecksilber unde-

*) Geiger's Magazin, XXXIV. 27.

**) Annales de Ch. et de Ph. XLVIII. 87.

stillirt werden; beim Schütteln damit verdickt sie sich, unter Erwärmung, zu einem Magma. Der davon abdestillirte Bromkiesel ist farblos und stark rauchend. Er erstarrt zwischen —12° und 15°. Er riecht ätherartig, was von einer Einmengung von Bromkohlenstoff herrührt, (Serullas hatte die Kieselerde mit einem Ueberschufs von Kohle gemengt). Sein Siedepunkt ist zwischen +148° und 150°; er sinkt in Schwefelsäure unter, welche sich damit langsam in Kieselerde, Brom und schweflige Säure zersetzt. Kalium entzündet sich darin bei gelinder Erwärmung, und verursacht eine Explosion, welche leicht das Gefäfs zerschmettert. Von Wasser wird er in Kieselerde und Bromwasserstoffsäure zersetzt. Wird Bromkiesel in eine Glocke voll Phosphorwasserstoffgas über Quecksilber gebracht, so sind sie ohne Wirkung auf einander, so lange nicht Feuchtigkeit hinzukommt; dann aber bildet sich bromwasserstoffsaurer Phosphorwasserstoff und Kieselerde.

Serullas hat bei dieser Gelegenheit den Chlorkiesel und Bromkiesel mit einander verglichen. Der erstere kocht schon bei +50°, ist leichter als Schwefelsäure, auf deren Oberfläche er sich in Salzsäure und Kieselerde verwandelt, kann nicht bei —20° feste Form annehmen, und kann ohne Zersetzung über Kalium destillirt werden.

Serullas *) hat ferner die im Jahresb. 1829, p. 89., angeführte Bereitungsweise des Chlorcyans in der Art abgeändert, dafs man, nachdem das Chlorcyangas durch Einsenkung des Gefäfses in ein Gemenge von Eis und Kochsalz abgekühlt und krystallisirt ist, Wasser in das Gefäfs giefst und umschüt- Chlorcyan.

---

*) Poggend. Annalen, XXI. 495.

telt, wodurch sich das Chlorcyan auflöst, so dafs das Wasser alsdann sein 25faches Volumen Chlorcyangas enthält. Diese Flüssigkeit wird in eine Retorte gegossen, an welche eine mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Vorlage luftdicht angefügt ist; aus dieser Vorlage führt eine Glasröhre in eine leere Flasche, die mit einem Gemenge von 2 Th. Eis oder Schnee und 1 Th. Kochsalz abgekühlt erhalten wird. Beim gelinden Erwärmen geht das Chlorcyan mit Aufbrausen gasförmig weg, setzt sein Wasser in der Vorlage ab, und condensirt sich in der Flasche zu einem Liquidum, welches bald erstarrt. Seine Tension ist dann nicht so stark, dafs nicht die Flasche verschlossen und dasselbe aufbewahrt werden könnte. Der Stöpsel mufs aber festgebunden, und die Flasche beim jedesmaligen Oeffnen vorher abgekühlt werden. Giefst man etwas Wasser hinzu, ehe man die Flasche verschliefst, so wird die Tension weit geringer. Nach dem Verschliefsen der Flasche und dem Herausnehmen aus der Kältemischung, bemerkt man alsdann zwei Flüssigkeiten; die obere ist ein mit Chlorcyan gesättigtes Wasser; die untere, farblose, wasserähnliche, scheint eine chemische Verbindung von Chlorcyan mit Wasser zu sein. Die Flasche kann nun bei gewöhnlicher Lufttemperatur geöffnet werden, ohne dafs das Chlorcyan sogleich gasförmig entweicht.

Oxyde und Sauerstoffsäuren der Metalloïde. Höchste Dichtigkeit des Wassers.

Ueber die Ausdehnung des Wassers durch Wärme sind von Stampfer *) sehr wichtige Untersuchungen angestellt worden. Die Methode dabei bestand darin, dafs in destillirtem Wasser bei ungleichen Temperaturen ein hohler messingener Cylin-

*) Poggend. Annalen, XXI. 75.

linder gewogen wurde. Es scheinen dabei alle Vorsichtsmaafsregeln beobachtet worden zu sein. Es wurde die durch den Luftdruck und bei Temperatur-Aenderung entstehende Spannung in den Wänden des Cylinders gemessen, die eigene Volum-Veränderung des Cylinders, in Folge der Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur, bestimmt; hinreichend genaue und justirte Thermometer angewendet, und die meisten Versuche bei einer Temperatur des Zimmers angestellt, welche der des Wassers ungefähr gleich war. Das Wasser war destillirt und durch Kochen von Luft befreit. Gleichwohl wurde es mit frisch ausgekochtem, immer nur erst am dritten Tag ausgetauscht. Sicherer wäre es hier gewesen, beständig lufthaltiges Wasser anzuwenden, und ein für alle Mal mit der äufsersten Genauigkeit das Verhalten des ausgekochten zum lufthaltigen zu bestimmen; denn es ist keine lange Zeit erforderlich, damit Luft bis zur Sättigung in ausgekochtes und erkaltetes Wasser eindringe. Aus Stampfer's Versuchen ging hervor, dafs die höchste Dichtigkeit des Wassers bei +3°,75 C. fällt. Wir haben gesehen, (Jahresb. 1825, p. 73., u. 1826, p. 71.,) dafs Hällström nach zwei verschiedenen Methoden die höchste Dichtigkeit des Wassers nach der einen bei +4°,06, und nach der anderen bei 4°,10 gefunden hat. Eine so grofse Abweichung zwischen Versuchen, die mit aller erdenklichen Genauigkeit angestellt zu sein scheinen, ist sehr auffallend. Der Unterschied zwischen Hällström's und Stampfer's Resultat ist so, dafs bei +4°,1 das Volumen des Wassers, nach letzterem, 0,999998 wäre; bei +10° ist das Volumen des Wassers, nach Hällström, 0,000093, bei +20° 0,000335 gröfser, als nach Stampfer. Uebrigens haben sowohl Biot als Muncke das Volumen

des Wassers größer erhalten als Stampfer. Gewiſs verdiente es der Gegenstand, daſs ein mit aller, hierzu erforderlichen Kenntniſs und Geschicklichkeit ausgerüsteter Physiker, alle hierüber angestellten Versuche zum Gegenstand einer genauen Prüfung machte, damit der wahre Wärmegrad für die höchste Dichtigkeit des Wassers mit genügender Zuverlässigkeit bekannt werde, und man die Ursachen der gefundenen Abweichungen in den Resultaten der verschiedenen Methoden erfahre.

Unterschweflige Säure.

H. Rose *) hat die unterschweflige Säure analysirt. Seine Analyse hat gezeigt, daſs diese Säure, wie man schon vorher annahm, aus einer gleichen Atomen-Anzahl Schwefel und Sauerstoff besteht; aber auſserdem haben es seine Versuche auſser allen Zweifel gesetzt, daſs das zusammengesetzte Atom derselben, wie wir ebenfalls schon vermuthet hatten, aus 2 Atomen von jedem Element besteht, $\ddot{S}$, und daſs sie in ihren neutralen Salzen von einer Quantität Basis gesättigt wird, deren Sauerstoff nur halb so groſs ist, wie der der Säure. So besteht, nach Rose's Analyse, das unterschwefligsaure Natron aus $Na\ddot{S}$; wird es in Wasser aufgelöst und in eine sehr verdünnte warme Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd getropft, so entsteht ein Niederschlag, der aus AgS besteht, während eine gleiche Quantität Schwefel und Silber als $Ag\ddot{S}$ in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Daraus folgt auch, daſs sich die Auflösung eines neutralen unterschwefligsauren Salzes in der Luft besser unverändert erhält, als die eines neutralen schwefligsauren Salzes, indem das erstere durch Oxydation ein zweifach

*) Poggend, Annalen, XXI. 436.

schwefligsaures, das letztere dagegen ein neutrales schwefelsaures Salz bildet.

Ich will bei dieser Gelegenheit auf einen meiner älteren Versuche über die Bildung der Schwefelalkalien auf nassem Wege aufmerksam machen *), wobei ich die relativen Verhältnisse untersuchte, in welchen sich bei der Auflösung von Schwefel in kochendem Kalihydrat unterschwefligsaures Kali und Schwefelkalium bilden. Bei diesem Versuche wurde von der Säure des unterschwefligsauren Salzes eine Gewichtsmenge schwefelsaurer Baryt erhalten, die fast gleich war der des schwefelsauren Kali's, welches vom ganzen Kaligehalt gebildet wurde, was mit dem Verhältnifs übereinstimmt, und mir damals dasselbe zu beweisen schien, dafs $\frac{3}{4}$ vom Kaligehalt reducirt werden, um $\frac{1}{4}$ in unterschwefligsaures Salz zu verwandeln. Beachtet man aber den Umstand, dafs, nach der eben angeführten Sättigungscapacität der unterschwefligen Säure, die Verbindung $\dot{K}\dddot{S}+2KS^5$ werden mufs, so mufs bei der Analyse das Gewicht von 2 At. schwefelsaurem Baryt, und von 3 At. schwefelsaurem Kali, $=29{,}31:30{,}72$, erhalten werden, wonach es also klar ist, dafs das Resultat des Versuchs eigentlich die Richtigkeit der letzteren Ansicht bekräftigt.

Schweflige Säure u. Jodwasserstoffsäure.

Nach Saladin's **) Bemerkung bringt schweflige Säure, wenn man sie zu einer wäfsrigen Lösung eines Jodürs oder zu liquider Jodwasserstoffsäure mischt, eine gelbe Färbung hervor, welche aber in der Luft wieder verschwindet, während etwas Jod abdunstet; durch mehr schweflige Säure wird sie dann von Neuem hervorgebracht. Dieses

*) K. Vet. Acad. Handl. 1821. p. 104.

**) Journ. de Ch. med. VII. 528.

Verhalten scheint von der Bildung einer geringen Menge Jodschwefel herzurühren, ist aber nicht richtig ausgemittelt.

Bereitung von Schwefligsäuregas.

Knezaurek *) hat eine ganz anwendbare Darstellungsmethode des Schwefligsäuregases beschrieben, die sich besonders zur Sättigung von Alkalien oder Bereitung von schwefligsauren Salzen eignet. Man vermischt in einer Retorte gepulverte Holzkohle mit so viel concentrirter Schwefelsäure, daſs die Masse nur feucht erscheint. Beim Erhitzen derselben entwickelt sich ein gleichförmiger Strom eines Gases, welches aus 2 Volumen Schwefligsäuregas und 1 Vol. Kohlensäuregas besteht. Die Operation kann bis zum Eintrocknen der Masse fortgesetzt werden, ohne Gefahr vor Ueberkochen und ohne Verlust der Retorte.

Salpetersäure gibt Ammoniak mit Schwefelwasserstoff.

Johnston **) hat beobachtet, daſs bei Zersetzung von Schwefelwasserstoff durch Salpetersäure, Ammoniak und eine kleine Portion Schwefelsäure entsteht. Er macht auf diesen Umstand besonders aufmerksam, in sofern er nicht ohne Einfluſs ist bei Zersetzungen von salpetersauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff. Die Neigung, Ammoniak zu bilden, ist so groſs, daſs wenn Schwefelwasserstoff durch eine concentrirte, besonders warme Auflösung von salpetersaurer Baryterde in Wasser geleitet wird, ein aus Schwefel und schwefelsaurem Baryt gemengter Niederschlag entsteht, und in der Flüssigkeit auf gewöhnliche Weise Ammoniak entdeckt werden kann.

---

*) Zeitschrift für Physik und Mathematik von Baumgartner und v. Ettinghausen. IX.

**) Ed. Phil. Journ. N. S. VI. 65.

Soubeiran *) hat über die Oxydationsstufen des Chlors eine Untersuchung angestellt. Er vermischte chlorsaures Kali mit Salzsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wassers verdünnt war, zu einem dünnen Brei, und erwärmte gelinde. Das so erhaltene Chloroxyd wurde zersetzt, als es durch eine Glasröhre geleitet wurde, die mit mehreren Biegungen versehen war, in deren unteren Theilen sich Quecksilber befand. Seine Zusammensetzung wurde übrigens so gefunden, wie sie von Davy und von Gay-Lussac gefunden worden ist, nämlich aus 2 Vol. Chlor und 1 Vol. Sauerstoff. Da es aber auf Quecksilber einwirkt, so hielt es Soubeiran für wahrscheinlich, dafs es ein Gemenge von Chlor mit einer anderen Oxydationsstufe des Chlors sein könne. Er liefs darum das Gas von Wasser aufsaugen, in der Voraussetzung, der gröfste Theil des Chlorgases werde unabsorbirt hindurchgehen. Diese Auflösung wurde dann erhitzt, so dafs sich das Gas entwickelte, und nach dem Hinüberleiten über Chlorcalcium wasserfrei erhalten wurde. In einem Volta'schen Eudiometer wurde es durch den electrischen Funken explodirt; das Chlorgas wurde alsdann durch Kalilösung, und das Sauerstoffgas durch Phosphor absorbirt; was zurückblieb, war Stickgas und gab den Gehalt an atmosphärischer Luft im Gase zu erkennen. Chlorgas und Sauerstoffgas waren nun dem Volumen nach fast gleich. Als er das Gas in einer Flasche sammelte, welche ein wenig Wasser und geschlämmtes Quecksilberchlorür enthielt, und es damit in Berührung liefs, wurde letzteres in Chlorid verwandelt, und das Gas gab dann nach der Detonation auf 10 Th. Chlor

Chlor, dessen Oxyde.

*) Le Lycée, 30. Oct. 1831.

19,7 Sauerstoffgas, was sich bei Wiederholungen bestätigte, woraus also folgte, daſs dieses Gas eine vorher unbekannte Zusammensetzung hatte, nämlich $\ddot{Cl}$, oder 1 Atom Chlor und 2 Atome Sauerstoff. Soubeiran schlieſst aus seinen Versuchen, daſs Davy's Euchlorin und Stadion's Chloroxyd, welches eigentlich die Zusammensetzung der chlorigen Säure hatte, nichts Anderes als dieses Gas, gemengt mit Chlorgas, seien. Er glaubt, daſs eine zu verdünnte Salzsäure die Entstehung von mehr Chlor veranlasse, eine concentrirte dagegen Chloroxyd, mit geringerer Einmengung von freiem Chlorgas, hervorbringe. — Diese Versuche sind nicht ohne Interesse; allein sie entscheiden nicht mit voller Gewiſsheit Soubeiran's Vermuthung, daſs bei diesen Versuchen nur das eine Oxyd erhalten werde; denn es ist keine ungereimte Vermuthung, daſs eine niedrigere Oxydationsstufe durch Wasser in Salzsäure und ein höheres Oxyd, und von Quecksilberchlorür ebenfalls in Chlor und in ein höheres Oxyd verwandelt werden könne. Diese Fragen bleiben noch zu entscheiden übrig, und es möchte dieſs nicht so schwer sein, da zu vermuthen steht, daſs wenn es mehrere Verbindungsstufen gibt, sie nicht allein verschiedene Zusammensetzung, sondern auch verschiedene Eigenschaften haben werden. — In Betreff der Existenz der chlorigen Säure und deren Salze, so glaubt Soubeiran die aus seinen Versuchen erhaltenen Resultate mehr mit der Annahme von chlorigsauren Salzen, als mit der von Oxyd-Chlorüren übereinstimmend; so z. B. fand er, daſs eine Auflösung von Natron, auf gewöhnliche Weise mit Chlor gesättigt und im luftleeren Raum eingetrocknet, ihre bleichende Eigenschaft dabei nicht verloren hatte; als aber das trockne Salz mit einer gesättigten Lö-

sung von Kochsalz in Wasser extrahirt wurde, blieb eine Quantität Kochsalz zurück, die der theoretisch vorausgesetzten ungefähr entsprach. Ferner fand er, dafs eine mit kohlensaurem oder oxalsaurem Ammoniak gefällte Lösung von Chlorkalk ein bleichendes Ammoniaksalz gab, was die Bildung einer Säure anzeigt, die sich mit dem Ammoniak verbinden konnte. Dieses Salz wurde nach mehrstündiger Aufbewahrung, oder beim Erwärmen auf leicht vorauszusehende Weise zerstört. Dafs Chlor sich nicht für sich mit Ammoniak verbindet, ist bekannt. Soubeiran glaubt gefunden zu haben, dafs chlorigsaure Salze, ohne vorhergegangene Zersetzung mit einer Säure, nicht so viel bleichen, wie das zu ihrer Bereitung verbrauchte Chlor gethan haben würde; er fand das Verhältnifs wie 1 : 1,6. Theoretisch kann diefs jedoch nicht richtig sein, wenn auch der Fall eintreffen kann, dafs der Versuch so ausfällt; denn die Sauerstoff-Quantität, welche die chlorige Säure absetzt, um ein Metallchlorür zu werden, ist ganz gleich mit der, die entwickelt wird, um Chlorwasserstoffsäure zu werden. Da sich aber das chlorigsaure Salz mehr oder weniger in ein Gemenge von Chlorür und chlorsaurem Salz verwandelt hat, so kann das Bleichungsverhältnifs ein ganz anderes und sehr veränderlich sein; auch kann der Fall eintreffen, dafs bei einer gewissen Verdünnung die Auflösung des chlorigsauren Salzes wenig oder nur sehr langsam wirkt.

Im Zusammenhang hiermit möge angeführt werden, dafs die, im Jahresb. 1831, p. 130., in Beziehung auf E. Dingler's Einwurf gegen die Existenz chlorigsaurer Salze, von mir gemachte Aeufserung: »Um eine richtige Ansicht zu bekommen, ist es nicht genug, sich damit zu begnügen, Schwierigkeiten zu

sehen, man muſs sie auch aus dem Wege räumen *), und vor Allem Allgemeinheit in den Resultaten suchen,« den ungenannten Herausgeber des pharmaceutischen Centralblatts **) veranlaſst hat zu glauben, ich habe die Ansicht von der Existenz der chlorigsauren Salze aufgegeben. Dieſs ist aber offenbar ein Miſsverständniſs des Sinnes meiner Worte. Ich wollte damit sagen, daſs wenn man Beweise sucht, man sich lieber an solche halten solle, welche eine deutliche und leicht faſsliche Sprache sprechen, und nicht an die verwickelten. Zu den ersteren rechne ich das von mir angeführte Verhalten von Kali zu Chlor, zu den letzteren das von Dingler angeführte von Kalk zu Chlor.

Ueberchlorsäure u. deren Bereitung.

Serullas ***) hat eine sehr leichte Darstellungsweise der Ueberchlorsäure (Oxychlorsäure) aufgefunden. Chlorsaures Kali wird in einem Glas- oder Porzellangefäſs so lange geschmolzen, als es noch bei mäſsiger Hitze leicht flieſst und unter Kochen Sauerstoffgas entwickelt. Sobald es sich zu verdicken und aufzublähen anfängt, nimmt man es vom Feuer. Es ist nun in ein Gemenge von Chlorkalium und überchlorsaurem Kali verwandelt. Eine leichte Probe, daſs alles chlorsaure Kali zersetzt ist, besteht darin, daſs man eine kleine Menge davon pulvert und mit Salzsäure übergieſst; wird es dann nicht gelb, so hält es kein chlorsaures Kali mehr †).

*) Dort unrichtig übersetzt mit »erörtern.«

**) II. Jahrgang. p. 610.

***) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 323 und 294.

†) Liebig bemerkt (Geiger's Magazin XXXIV. 128.), daſs die Operation am sichersten in einer Retorte vorgenommen, und die Quantität des entwickelten Sauerstoffgases bestimmt wird. Liebig bekam von 1 Unze chlorsaurem Kali, nachdem

Man reibt nun das Salz zu Pulver und löst es in kochend heifsem Wasser auf; beim Erkalten setzt sich eine grofse Menge überchlorsaures Kali in kleinen glänzenden Krystallen ab. Serullas erhielt von 40 Grammen chlorsaurem Kali 17½ Grm. überchlorsaures. Indessen ist es besser, nicht alles chlorsaure Kali zu zersetzen, weil man sonst leicht auch vom überchlorsauren zersetzt.

Um daraus Ueberchlorsäure zu bereiten, kocht man das fein gepulverte Salz mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure, läfst die Flüssigkeit nach vor sich gegangener Zersetzung erkalten, giefst sie ab und verdunstet sie bei gelinder Wärme, wobei Wasser und Kieselfluorwasserstoffsäure verdunsten, und sich das aufgelöst gebliebene Kieselfluorkalium absetzt. Nachdem die Säure auf diese Weise concentrirt worden ist, wird sie in einer Retorte destillirt. Fängt man dabei die erste, wasserhaltigere Portion besonders auf, so kann man den gröfsten Theil der Säure so concentrirt erhalten, dafs sie 1,65 spec. Gewicht bekommt und erst bei +200° kocht. In diesem Zustand raucht sie ein wenig an der Luft und zieht Feuchtigkeit an, womit sie sich, gleich der Schwefelsäure, in dem Grade verdünnt, dafs sie nach 8 bis 10 Tagen ihr Gewicht fast verdoppelt haben kann. Läfst man den Dampf der kochenden Säure gegen trocknes Papier blasen, so entzündet es sich.

Wird die so concentrirte Säure mit ihrem 4- bis 5fachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure vermischt und destillirt, so wird das Gemische gelb,

---

es durch Schmelzen 4 Bouteillen (ungefähr 133 Dec. C. Z.) Sauerstoffgas entwickelt hatte, 3 Drachmen und 40 Gran überchlorsaures Kali.

indem sich ein grofser Theil Säure in Chlorgas und Sauerstoffgas zersetzt; bei der Destillation aber geht eine ölige Flüssigkeit über, die in der Vorlage in Krystallen erstarrt. Diefs ist Ueberchlorsäure, welche keine Schwefelsäure enthält. Man erhält dabei theils eine zusammengehäufte Masse, theils lange Krystalle, die vierseitige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung zu sein scheinen. Wahrscheinlich ist das eine wasserfreie, und das andere wasserhaltige Säure. Nach Serullas enthalten die Krystalle das wenigste Wasser und sind am flüchtigsten. Die Masse schmilzt bei +45°. Sie zerfliefst rasch in der Luft, und bewirkt, in geschmolzenem Zustand in Wasser getropft, ein Zischen wie ein eingetauchtes glühendes Eisen. Man mufs die Destillation unterbrechen, sobald man sieht, dafs die übergehenden Tropfen nicht mehr erstarren; denn alsdann kommt das von der Schwefelsäure zurückgehaltene Wasser und löst die krystallisirte Säure auf.

Verbindung von Chlor mit Stickoxydgas.

E. Davy *) hat das Gas untersucht, welches sich aus einem Gemenge von concentrirter Salpetersäure und fein geriebenem, geschmolzenem Chlornatrium entwickelt; er hält es für eine chemische Verbindung von Chlor mit Stickoxydgas, und es soll aus einem Volumen von jedem ohne Condensation bestehen. Unter den damit angestellten Versuchen ist aber kein einziger, der anders ausfallen würde, wenn die Gase blofs mit einander gemengt wären.

Jodoxyd.

Sementini **) gibt wiederum an, dafs Jod

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. IX. 355.

**) Journal of the Royal Instit. II. 77. — Sementini führt an, und hebt es besonders hervor, dafs die Vereinigung mit Sauerstoff bei einer erhöhten (elevated) Temperatur geschehen müsse, da in der französischen Uebersetzung von Berze-

und Sauerstoffgas, wenn sie beide in erhitztem Zustand mit einander in Berührung kommen, sich mit einander zu einem Jodoxyd verbinden, welches ein gelbes Gas bilde, und sich auf den kälteren Theilen in Gestalt ölartiger Tropfen condensire. Es soll auch erhalten werden, wenn Jod mit wasserfreiem Bariumsuperoxyd vermischt und in einer Retorte erhitzt werde. Selbst mit Baryterde und Jod soll es erhalten werden. In wasserfreiem Zustand ist es eine bernsteingelbe Flüssigkeit, von ölartiger Consistenz, und mit gelber Farbe in Wasser und Alkohol löslich. Mit brennbaren Körpern zersetzt es sich leicht, und in concentrirtem Zustand entzündet es sich mit Phosphor und Kalium. Es vermischt sich nicht mit Jod. — Sementini verspricht, uns später mit einer jodigen Säure bekannt zu machen.

Jodsäure, neue Bereitungsart.

A. Connel *) hat gezeigt, dafs Jod, durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure, in Jodsäure verwandelt werden kann; die Säure mufs hierbei stark concentrirt und in grofsem Ueberschufs vorhanden sein, und der Versuch in einem Destillationsgefäfs geschehen, um nicht das während des Kochens sich verflüchtigende Jod zu verlieren. Duflos hat diese Angabe bestätigt und gezeigt, dafs je concentrirter die Säure ist, um so besser der Versuch glücke, so wie dafs die Bildung von Jodsäure nicht eher statt finde, als bis alle salpetrige Säure ausgetrieben ist. Duflos bekam von ½ Unze Jod

lius Chemie von einer niedrigen (low) Temperatur die Rede sei. In meinem Traité de Chimie, II. 80., steht, dafs Jod und Sauerstoffgas durch einen »tube faiblement rougi« geleitet werden sollen.

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. II. 492. 496.

und $2\frac{1}{2}$ Unze concentrirter Salpetersäure von 1,55 spec. Gewicht, nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Kochen und zuletzt Abdampfen der Säure im Wasserbade, $5\frac{1}{2}$ Drachme Jodsäure; nur ganz wenig Jod war mit der Säure übergegangen. Das Gewicht der Jodsäure zeigt, dafs sie wasserhaltige Säure ist. Sie mufs nochmals aufgelöst und abgedampft werden, um die von etwas anhängendem Jod verursachte röthliche Farbe wegzunehmen. Mit gewöhnlichem Scheidewasser wird die Jodsäure nicht gebildet. Bei der Oxydation des Jods durch die concentrirte Säure wird Stickoxydgas entwickelt.

Nach Gaultier de Claubry *) wird die Jodsäure von salpetriger Säure zersetzt, sobald Wasser hinzukommt. Nach Duflos schlägt sogar rauchende Salpetersäure aus einer Auflösung von Jodsäure in concentrirter Salpetersäure reducirtes Jod nieder. Dieser Umstand zeigt, wie nothwendig es ist, zur Bereitung von Jodsäure eine, von salpetriger Säure freie Salpetersäure anzuwenden.

Liebig **) hat noch eine andere Bereitungsweise der Jodsäure angegeben, von allen wahrscheinlich die vortheilhafteste. Man übergiefst Jodpulver mit dem 8fachen Gewichte Wassers, und leitet Chlorgas hinein, bis alles Jod zu einer braungelben Flüssigkeit aufgelöst ist. Diese wird nun mit kohlensaurem Natron versetzt, bis sich Jod niederschlägt, worauf mehr Chlorgas eingeleitet wird, bis die Flüssigkeit wieder klar und farblos geworden ist, worauf man sie mit Natron sättigt. Zeigt sich von Neuem ein Niederschlag von Jod, so mufs mehr Chlorgas eingeleitet werden. Die Lösung wird

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 221.

**) Geiger's Magazin, XXXIV. 30.

nun mit Chlorbarium niedergeschlagen, und der erhaltene jodsaure Baryt gewaschen und getrocknet. 9 Th. jodsaurer Baryt werden nun $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure, die mit dem 10- bis 12fachen Gewicht Wassers verdünnt wird, gekocht, worauf man filtrirt und die Flüssigkeit im Wasserbade zur dünnen Syrupsconsistenz abdampft. Nach einigen Tagen bilden sich darin schöne grofse Krystalle. Auch die Mutterlauge verwandelt sich beim freiwilligen Abdampfen zuletzt ganz und gar in krystallisirte Jodsäure. Bei der Verdunstung in der Wärme erhält man nur eine weifse Salzmasse, und hatte man zu weit abgedampft, so erstarrt beim Erkalten die ganze Masse.

Knallsäure.

Ueber die Natur der knallsauren Salze hat Kühn *) eine Hypothese versucht, die, mit dem Anschein erklären zu können, warum die knallsauren Salze mit Knall, cyansaure aber ohne Knall abbrennen, gleichwohl durchaus nichts erklärt. Er stellt sich nämlich vor, die sogenannten knallsauren Salze seien eine Art Doppelsalze, in denen ein Atom eines Cyanürs verbunden sei mit einem Atom eines Salzes, welches aus dem Oxyd desselben Radicals und einer Säure zusammengesetzt sei, die aus 1 Atom Cyan und 3 At. Sauerstoff bestehe, und welche mit gröfserer Leichtigkeit als die Cyansäure ihren Sauerstoff fahren lasse. Nach dieser Ansicht bestände das knallsaure Silberoxyd aus $\mathrm{Ag\,Cy} + \dot{\mathrm{Ag}}\,\dddot{\mathrm{Cy}}$. Eine solche Verbindungsweise wäre keine Ungereimtheit; eine entsprechende findet man in dem von Wöhler entdeckten Salz, aus 1 At. Cyansilber und 1 At. salpetersaurem Silberoxyd, $= \mathrm{Ag\,Cy} + \dot{\mathrm{Ag}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$. Als Be-

*) Neues Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 503.

weis, dafs so das Salz zusammengesetzt sei, führt Kühn an, dafs Knallsilber, mit seinem 20fachen Gewichte gepulverten schwefelsauren Kali's gemengt und erhitzt, Silber und Cyansilber hinterläfst, und gerade so viel Kohlensäure und Stickgas entwickelt, wie wenn sich der ganze Kohlenstoffgehalt im $\dot{A}g\dddot{C}y$ mit dem ganzen Sauerstoffgehalt verbunden hätte. Gegen diese Ansicht kann angeführt werden: 1) dafs sie nichts erklärt, denn man sieht nicht ein, warum nicht nach der Formel $\dot{A}g\dot{C}y$ eben so gut, wie nach der ersteren, Cyansilber, freies Silber, Kohlensäuregas und Stickgas entstehen sollen, warum nach der ersteren eine raschere Zersetzung statt finden soll, als nach der letzteren. Auch sieht man leicht, dafs in der Formel für das knallsaure Silberoxyd-Kali, die nach Kühn $Ag\dot{C}y+\dot{K}\dddot{C}y$ wäre, kein Umstand vorhanden ist, der eine explodirende Eigenschaft voraussehen läfst; und dennoch explodirt es. Auf den Grund der relativen Stellungsweise der Atome zu einander eine Erklärung zu wagen, und die Art zu beschreiben, ist mehr Vermuthung, als man sich erlauben darf. Dafs die Stellung der Atome verschieden sein müsse, setzt die isomerische Natur dieser Verbindungen an und für sich voraus; es bedurfte nicht der neu angenommenen Hypothese, um erklärt zu werden; man hat keinen Grund, eine so beschaffene Umsetzung zwischen den Elementen anzunehmen, aus welcher Verbindungen folgen, deren Existenz ihren einzigen Beweis in der Nothwendigkeit für die Hypothese hat. Ohne also dieser Idee, als einer leicht hingeworfenen Vermuthung, alles Interesse abzusprechen, hat sie doch als annehmbare Erklärung, wozu sie Kühn erheben wollte, durchaus keinen Werth für mich.

Edmund Davy *) hat Versuche über die Knallsäure und ihre Salze bekannt gemacht; er erhielt die Säure in verdünnter Lösung auf die Weise, daſs er knallsaures Quecksilber unter Wasser mit fein vertheiltem Zink zersetzte, und dadurch eine, seiner Angabe nach, quecksilberfreie Lösung erhielt, aus welcher das Zinkoxyd durch Barythydrat, und die Baryterde nachher durch Schwefelsäure niedergeschlagen wurde. Das Liquidum hatte einen starken Geruch, der an Blausäure erinnerte, und einen anfangs süſsen, dann stechenden und zusammenziehenden Geschmack, und gab bei der Sättigung mit Basen knallsaure Salze. In der Luft verflog die Säure bald daraus. In einer verschlossenen Flasche färbte sie sich allmälig gelb, und setzte ein gelbes Pulver ab; dabei verlor sie ihren Geruch, gab aber gleichwohl noch mit salpetersaurem Silber einen gelben explodirenden Niederschlag. Mit vollkommener Kenntniſs von Gay-Lussac's und Liebig's Untersuchung, hat Davy diese Säure untersucht, und bedeutend abweichende Resultate erhalten; er erklärt, er halte Gay-Lussac's und Liebig's Apparat für nicht so gut berechnet zur Erhaltung von genauen Resultaten, wie seinen eigenen. Mir aber will es scheinen, als müsse es ganz besonders verdienstvoll gewesen sein, mit einer solchen Anstalt, wie sie Davy anwendete, zu richtigen Resultaten zu gelangen. Auch fand er die Zusammensetzung der Knallsäure entsprechend der Formel $1\frac{1}{2}N + 2C + H + O$, zufolge dessen er die Meinung, daſs sie eine Verbindung von Cyan mit Sauerstoff sei, verwirft. Im knallsauren Silberoxyd fand er, diesem

*) Transactions of the Royal Dublin Society. 1829. In besonderem Abdruck vom Verfasser gefälligst mitgetheilt.

Atomgewicht gemäfs, 74 p. C. Silberoxyd, nämlich $3\frac{1}{3}$ p. C. weniger, als alle Uebrigen. — Bei den Salzen werde ich auf seine Untersuchungen der Fulminate zurückkommen.

Eine von Davy angeführte Thatsache, die Aufmerksamkeit verdient, ist folgende: Eine Lösung von knallsaurem Zinkoxyd wurde in eine Flasche voll Chlorgas gegossen. Es fand sogleich Einwirkung statt, und es wurde ein ölartiger Körper, wie Chlorstickstoff, abgeschieden, der aber nicht explodirend war. Er war flüchtig, hatte einen scharfen, eignen Geruch, schmeckte süfs und zusammenziehend, wurde nicht von Wasser gelöst, und gab mit Ammoniak eine seifenartige Verbindung. Er röthete das Lackmuspapier nicht sogleich, bekam aber diese Eigenschaft nach kurzer Zeit.

Metalle. a) Electronegative Reduction von Chrom.

Liebig *) hat gezeigt, dafs aus Chromchlorür das Chrom durch Ammoniak reducirt werden kann. Bekanntlich verliert das Chlorür, nach dem Abdampfen zur Trockne und gelindem Erhitzen, sein Wasser, und wird pfirsichblüthroth, ohne sich zu sublimiren oder Salzsäure zu bilden. Man erhitzt es in einer Glaskugel und leitet Ammoniakgas hindurch; unter Bildung einer purpurrothen Flamme wird das Ammoniak theils zersetzt, theils verbindet es sich mit Chlorwasserstoffsäure zu Salmiak, der sich sublimirt, und das Chrom bleibt in Gestalt eines schwarzen oder chocoladefarbenen Pulvers zurück. Unter dem Polirstahl nimmt es Metallglanz an, und beim Erhitzen verbrennt es zu einem schwarzen Oxyd, von dem Liebig nicht sagt, ob es das gewöhnliche grüne ist, welches sich zuweilen schwarz zeigt.

Nach

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 110.

Nach Liebig erhält man ein vorzüglich schön grünes Oxyd, wenn man das Chromchlorür in offnen Gefäfsen bis zum Glühen erhitzt. Die Ursache davon scheint der Zustand von Vertheilung zu sein, worin es sich befindet; denn das Chlorür, indem es sein Wasser verliert, bläht sich fast wie Alaun auf, und indem sich das Chrom oxydirt, geht vermuthlich nicht blofs Chlor, sondern ein flüchtiges Chromsuperchlorid fort, und hinterläfst das gebildete Oxyd um so poröser. Grünes Chromoxyd.

Wird das Chlorür in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas erhitzt, so erhält man ein krystallinisches, glänzend schwarzes Schwefelchrom. Schwefelchrom.

Marx *) hat einige Versuche über das Verhalten des Selens zum Licht angestellt. Von dem Selen, welches Zinken hat bereiten lassen, und welches er ganz rein fand, konnte er keine so dünne Masse darstellen, dafs es durchsichtig wurde; aber er gofs geschmolzenes Selen auf eine Spiegelscheibe aus, von welcher es sich nach dem Erkalten leicht ablöste. Bei Untersuchung des Vermögens dieser Fläche, das Licht zurück zu werfen und zu polarisiren, fand er, dafs Selen in dieser Hinsicht den Schwefel übertrifft, und dem Diamant ziemlich nahe kommt. Selen, dessen Polarisationsvermögen.

Johnston **) hat ein neues Vorkommen des Vanadins aufgefunden, auf einer verlassenen Grube in Schottland, wovon das Weitere unten im mineralogischen Bericht. Er gibt an, das Vanadin auf die Weise reducirt erhalten zu haben, dafs er die gepulverte Säure mit Oel zu einem Teig angemacht und in einem Kohlentiegel einem 3stündigen Geblä- Vanadin

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. I. 16.

**) Edinb. Journ. of Science. N. S. V. 318.

sefeuer ausgesetzt habe. Die erhaltene metallglänzende Masse hatte folgende Eigenschaften: ihre Farbe war weiſs, mit einem Stich ins Rothe, wie Wismuth; sie besaſs Zusammenhang, und war so hart, daſs sie kaum von der Feile angegriffen wurde und sich leicht zu einem grauen Pulver stoſsen lieſs. Beim Erhitzen in der Luft lieſs sie sich entzünden, und beim Erhitzen in Sauerstoffgas verbrannte sie mit einer rothen Flamme und hinterlieſs ein indigblaues Oxyd von krystallinischer Textur. — Das so dargestellte Vanadin möchte wohl kohlenhaltig gewesen sein.

Reduction des Antimons aus Schwefelantimon.

Die von Duflos angegebene Methode, metallisches Antimon darzustellen (Jahresb. 1832, p. 110., Note), hat Liebig *) weniger vortheilhaft gefunden, und gibt, nach ihm, kein reines Metall. Besser soll man das Antimon nach einer von Berthier gegebenen Vorschrift erhalten können; nach dieser werden 100 Th. Schwefelantimon, 55 bis 60 Th. Hammerschlag, 45 Th. kohlensaures Kali und 10 Th. Kohle mit einander gemengt und zusammengeschmolzen, wodurch 69 Th. Antimon erhalten werden. — Nach Duflos Methode erhielt Liebig nur 65 Th. arsenikhaltiges Antimon. Ist aber das nach Berthier's Methode erhaltene Metall wohl eisenfrei? Liebig gibt darüber nichts an.

Geruch des Antimondampfes.

Buchner und Herberger **) geben an, daſs die Dämpfe von Antimon, welches, nach der von Duflos angegebenen Methode, von Arsenik gereinigt worden ist, einen deutlichen knoblauchartigen Geruch haben, und demzufolge erklären sie, ohne aber zuvor untersucht zu haben, ob das so behan-

*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXV. 19.

**) Buchner's Repertorium, XXXVIII. 391.

delte Antimon wirklich arsenikfrei gewesen ist, »dafs ein Knoblauchgeruch dem in der Luft schmelzenden Antimon eigenthümlich sei, ohne dafs er von Arsenik herrühre.« Ich habe dieses Verhalten untersucht; zwei auf verschiedenen Wegen gewonnene Proben, von denen ich die Vermuthung hatte, dafs sie arsenikfrei seien, wurden vor'm Löthrohr untersucht, und gaben einen schwachen, aber doch arsenikalischen Geruch. Nachdem aber ein Theil Antimon beim Versuche verflüchtigt worden war, konnte dieser Geruch nicht wieder hervorgerufen werden, war aber sogleich bemerkbar, sobald auf ein neues Antimonkorn geblasen wurde. Hieraus folgt also, dafs es schwerer ist, als man vermuthete, aus Antimon die letzten Spuren von Arsenik wegzunehmen, dafs aber alsdann *Antimon keinen Knoblauchgeruch gibt.*

Die Frage über die Zusammensetzung des Kermes, sollte, nach Allem was darüber gegen und für einen angenommenen Sauerstoffgehalt darin angeführt ist, entschieden sein. Brandes *) hat sie von Neuem vorgebracht, und sucht zu beweisen, dafs der Kermes eigentlich aus einer Verbindung von 2 At. Schwefelantimon, 1 At. Antimonoxyd und 6 At. Wasser besteht, worin jedoch öfters variirende Quantitäten von Kali und Natron enthalten seien. Wiewohl nicht zu läugnen ist, dafs zufolge mehrerer Bereitungsarten des Kermes eine Einmengung von Antimonoxydkali nicht vermieden werden kann, so kann doch nicht ernstlich behauptet werden, dafs Crocus und Kermes eine und dieselbe Verbindung seien, indem sich ersterer, beim Uebergiefsen mit Schwefelwasserstoff-Kalium, sogleich in Kermes ver- Kermes.

*) Brandes Archiv, XXXVII. 257.

wandelt, dadurch, dafs das darin enthaltene Antimonoxyd zu Schwefelantimon wird. Brandes analytische Methode ist von der Art, dafs seine Resultate unmöglich für zuverlässig angenommen, und noch weniger als entscheidend bei einer streitigen Frage angeführt werden können. Die vorhandene Sauerstoff-Quantität hat er nicht direct nachgewiesen, sondern in jeder einzelnen Probe von Kermes hat er den Gehalt von Antimon, Schwefel, Alkali und Wasser besonders bestimmt, und angenommen, dafs der Verlust, der sich bei der Addition zeigte, Sauerstoff sei. Allein es ist klar, dafs je weniger gut eine solche Analyse bewerkstelligt wird, um so kräftiger das Resultat zu Gunsten für die Gegenwart des Sauerstoffs sprechen mufs.

Tellur. Cölreuter *) hat eine Darstellungsmethode des reinen Tellurs angegeben; man soll das Tellurerz in Königswasser auflösen, mit einem so geringen Zusatz von Salpetersäure, dafs kein grofser Ueberschufs in der Flüssigkeit bleibt, dieselbe dann zur Trockne verdunsten, das zurückbleibende Salz in Wasser lösen, filtriren, das Tellur auf Eisen niederschlagen, und den Niederschlag zum Regulus zusammenschmelzen. — Gewifs ist unter den früher angegebenen Verfahrungsweisen zur Darstellung des Tellurs keine, welche ein so unreines Product gibt, wie diese; denn aufser den durch Eisen fällbaren Metallen, welche mit dem Tellur in dessen Erz enthalten sein können, kommt nun auch noch Eisen von dem fällenden Metallstück hinzu. Das Tellur hat aufserdem die Eigenschaft, dafs Metalle, die für sich allein auf nassem Wege durch ein gewisses an-

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. II. 214.

deres Metall nicht gefällt werden, von diesem mit Tellur in Gestalt von Tellurmetallen fällbar sind.

Eine ausführliche Arbeit über das Tellur, die mich schon vor längerer Zeit beschäftigte, aber noch nicht so vollendet ist, dafs ich die mancherlei interessanten Resultate derselben schon hier mittheilen könnte, hat mich in die Nothwendigkeit versetzt, dieses Metall im Zustande vollkommener Reinheit darzustellen, wobei ich fand, dafs alle bisher in dieser Absicht vorgeschriebenen Wege kein vollkommen reines Tellur geben.

Das Tellurwismuth von Schemnitz in Ungarn, ist gegenwärtig das Mineral, welches mit den geringsten Kosten dieses interessante Metall liefert. Zu meinen Versuchen erhielt ich einen Vorrath davon durch die Freigebigkeit des Herrn Bergrathes Wehrle. Für diejenigen, welche sich daraus reines Tellur darstellen wollen, will ich hier die Methode angeben, die mir am vortheilhaftesten zu sein scheint. — Das Mineral wird gepulvert und durch Waschen von fremden oxydirten und erdigen Materien befreit (die man aber nicht wegwirft, da sie Telluroxyd enthalten); alsdann vermischt man das Pulver mit seinem doppelten Gewicht kohlensauren Kali, und macht das Gemenge mit Baumöl zu einem steifen Teig an, den man in einen, mit einem Deckel wohl zu bedeckenden Tiegel legt. Er wird anfangs behutsam, und zuletzt bis zum vollen Rothglühen erhitzt; wenn sich zwischen den Deckelfugen keine Flammen mehr zeigen, nimmt man ihn aus dem Feuer und läfst ihn erkalten. Die erkaltete Masse ist ungeschmolzen, porös und dunkelbraun. Nachdem sie zu Pulver gerieben ist, wird sie in ein Filtrum gelegt, und darin mit gut ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser ausgelaugt. Bei Anwendung der

von mir beschriebenen Waschflasche, so dafs das Filtrum von nachfliefsendem Wasser beständig voll erhalten wird, geht dieses Auslaugen um so vollständiger vor sich. Auf dem Filtrum bleibt eine dunkle pulverförmige Masse von Kohle und Wismuth, worin wenig Tellur mehr zurückgeblieben ist. Die ablaufende Flüssigkeit ist eine Auflösung von Tellurkalium in Wasser, ist anfangs tief, undurchsichtig purpurroth, und fängt bald an metallisches Tellur abzusetzen. Vermittelst eines Blaserohres bläst man Luft durch dieselbe, wobei sich das Kalium oxydirt und das Tellur sich niederschlägt. In der alkalischen Flüssigkeit bleibt eine kleine Menge Schwefeltellur und Selentellur aufgelöst; sie können mit Salzsäure niedergeschlagen werden.

Das gefällte Metall wird mit kochend heifsem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und geschmolzen. Alsdann wird dasselbe in ein längliches Porzellangefäfs gelegt, welches man in ein Porzellanrohr einsetzt; in diesem wird es bis zum Glühen erhitzt, und während dessen ein Strom von Wasserstoffgas darüber geleitet. Das Tellur braucht zum Destilliren eine so starke Hitze, dafs es für sich nicht bei den gewöhnlichen Hitzgraden in einer Porzellanretorte destillirt werden kann; aber bei der eben genannten Vorrichtung verdampft es mit grofser Leichtigkeit, und sammelt sich in dem kälteren Theile der Röhre an; diese mufs ein klein wenig geneigt sein, damit das Metall von der Stelle, worauf es sich zuerst condensirt, abfliefse. In dem Porzellangefäfs bleibt ein kleiner Regulus zurück, der meist aus Tellurgold besteht, mit einem Gehalt von Tellurkupfer, Tellureisen und Tellurmangan, die alle

mit dem im Wasser aufgelösten Tellurkalium verbunden waren.

Aus dem Tellursilber erhält man nach dieser Methode nur eine ganz geringe Menge Tellur. Am vortheilhaftesten ist es hier, das Tellursilber in einem Strom von Chlorgas zu erhitzen, bei einer Temperatur, wobei das Chlortellur verflüchtigt wird, und das Chlorsilber zurückbleibt. Das Chlortellur condensirt sich in fester Form, und was davon dem überschüssigen Chlorgas mitfolgt, wird in Wasser aufgefangen. Die Lösung des Chlortellurs in Salzsäure wird mit schwefligsaurem Natron gefällt, und der erhaltene Niederschlag mit Wasserstoffgas destillirt. Er kann Selen enthalten, wovon das meiste als ein rother Rauch mit dem Wasserstoffgas weggeht. Aber völlig selenfrei erhält man das Tellur auf diese Weise nicht, wenn man es nicht zuvor in Gestalt von Oxyd bis zum Schmelzen erhitzt hat, wobei die selenige Säure wegraucht.

b) Electropositive Metalle. Schwefelbarium und Schwefelstrontium.

Liebig *) hat gezeigt, daſs man bei der Reduction von schwefelsaurem Baryt oder schwefelsaurem Strontian zu Schwefelbarium oder Schwefelstrontium, gerade die Quantität von Kohlenpulver anwenden muſs, die erforderlich ist, um mit dem Sauerstoff der Base und der Säure Kohlenoxydgas hervorzubringen. Das Gemenge braucht nicht einmal in einem Tiegel erhitzt zu werden. Man vermischt 4 Th. Schwerspath oder 5 Th. schwefelsauren Strontian mit 1 Th. feinem Kohlenpulver, knetet das Gemenge mit Mehlkleister zusammen, und formt sie in Cylinder, welche gut getrocknet werden. Sollen diese gebrannt werden, so legt man

---

*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXV. 115.

zuerst eine Fuſs hohe Kohlenschicht in den Ofen, und darauf schichtenweise die Cylinder und Kohlen. Man setzt die Kohlen von oben her in Brand, und ist der ganze Ofen in volle Gluth gekommen, so verschlieſst man ihn und läſst ihn abkühlen. Nach 5 bis 6 Stunden können die Cylinder herausgenommen werden, und man findet sie durchgebrannt. Sie bestehen gewöhnlich aus Zweifach-Schwefelbarium oder -Strontium und freier Erde, die, bei noch stärkerer Hitze, in völliger Weiſsglühhitze reducirt wird, so daſs man bloſs Schwefelbarium erhält. Im ersteren Falle krystallisirt, wenn man das erhaltene Schwefelmetall mit Wasser auskocht, nach Liebig, beim Erkalten das Hydrat der Erde heraus. Duflos *) behauptete, daſs wenn man das so erhaltene Schwefelmetall mit überschüssigem Kalkerdehydrat koche, man Schwefelcalcium erhalte, welches sehr schwerlöslich ist, und Baryt- oder Strontianhydrat. Liebig schreibt dieſs der erwähnten unvollständigen Zersetzung zu. Wird das gut durchgeglühte Schwefelmetall in Wasser aufgelöst und mit kohlensaurem Natron gefällt, so erhält man die Erde in einer für mehrere Anwendungen passenden Form, und eine Auflösung von Schwefelnatrium, welches letztere auf mannigfaltige Weise anwendbar ist. Kocht man es z. B. mit Schwefel, und fällt die Auflösung mit Schwefelsäure, so erhält man präcipitirten Schwefel. Kurz, diese Zersetzungsweise der natürlichen schwefelsauren Erdsalze vereint in sich gröſsere Vortheile, als die anderen Methoden.

Atomgewicht der Baryterde.

Auf Veranlassung der vorhergegangenen Streitigkeiten, über die Richtigkeit seiner Analyse des

*) Brandes Archiv, XXXVI. 277.

Chlorbariums (Vergl. Jahresbericht 1831, p. 141.), hat Thomson *) dasselbe erneuerten Untersuchungen unterworfen; er findet diese Analyse fehlerhaft, und berechnet nun demzufolge das Atomgewicht der Baryterde zu 950, statt zu 975, wie er es früher gefunden hatte. Diese Aenderung, die nun wenig von dem von mir bestimmten Atomgewicht 956 **) abweicht, scheint beim ersten Blick von geringer Bedeutung; allein wenn man sich erinnert, dafs Thomson's neue Bestimmungsweise der Atomgewichte, in vorher gemachten Abwägungen zusammengesetzter Körper und ihrer geraden Zersetzung nach seinen Atomzahlen, ohne in der Flüssigkeit etwas übrig zu lassen, bestand, so folgt hieraus, dafs nicht allein alle Atomgewichte, die er auf diese Weise direct bestätigte durch Fällung mit Chlorbarium, oder die mit dessen Atomgewicht eintrafen, z. B. Schwefel, Schwefelsäure, Chlor, Kalium, Natrium u. a., sondern auch alle von diesen abgeleiteten, in der einen Ableitung von der anderen, fehlerhaft sein müssen, so oft die von Thomson als Beweis der Richtigkeit seiner Atomgewichte angegebene gerade Zersetzung statt fand. Daraus geht folglich hervor, dafs kaum ein einziges von Thomson bestimmtes Atomgewicht so annähernd richtig sein kann, als man gegenwärtig fordern darf. Gewifs war diefs schon vorher bekannt, allein erst jetzt ist es durch einen Beweis erwiesen, den Thomson selbst anerkennt.

---

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. X. 392.

**) Thomson nimmt an, dafs sich alle Atomgewichte mit 00, 25, 50 oder 75 endigen müssen. Darum konnte er nicht bei dieser Zahl stehen bleiben.

Manganoxydul. Liebig und Wöhler *) geben zur Bereitung eines Manganoxyduls, welches sich an der Luft unverändert erhält, folgende Methode an: Man vermischt geschmolzenes Manganchlorür mit Salmiak und kohlensaurem Natron, und schmilzt das Gemenge in Glühhitze. Mit dem Zusatz von Salmiak beabsichtigt man, die Antheile von Oxydul, die sich anfangs oxydirt haben könnten, wieder zu reduciren. Beim Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser bleibt ein grüngraues Manganoxydul zurück, welches sich nicht an der Luft oxydirt, wie es mit dem durch Wasserstoffgas reducirten der Fall ist.

Eisen. Meyer **) hat durch Versuche gezeigt, dafs Eisen, wenn es in leitender Verbindung mit Zink erhalten wird, sowohl in feuchter Luft als im Wasser von Rost befreit bleibt, so lange die Oberfläche des Zinks rein erhalten wird, und diese ungefähr $\frac{1}{20}$ von der des Eisens beträgt. Es scheint diefs von grofser Anwendbarkeit für Gewehre und theurere Eisen-Geräthschaften werden zu können, indem man das Zink in Gestalt von Zierrathen leicht darauf anbringen könnte. Zinn dagegen trägt dazu bei, die Neigung des Eisens zum Rosten zu vermehren. Als sichere Mittel gegen das Rosten der Oberfläche von Eisen, empfiehlt Meyer das Einpacken in gut ausgeglühtes Kohlenpulver, oder das Bestreichen mit Leinölfirnifs, mit oder ohne aufgelösten Copal. Alles Andere schütze nur für kürzere oder längere Zeit.

Eisenoxyd-Oxydul. Durch Glühen von kohlensaurem Natron mit Eisenchlorür, welches durch Erhitzen von Eisen in einen Strom von Salzsäuregas, in Gestalt weifser,

*) Poggend. Annalen, XXI. 564.

**) Pharmac. Centralblatt, II. 816. 860.

talkartiger Krystallschuppen dargestellt worden war, erhielten Liebig und Wöhler *), beim Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser, ein kohlschwarzes, schweres Pulver, durch dessen Untersuchung sich auswies, dafs es Eisenoxyd-Oxydul ($\dot{Fe} + \dddot{Fe}$) war. Es löste sich in Salzsäure, wurde daraus durch Alkali, selbst durch Ammoniak, wieder schwarz gefällt, und oxydirte sich nicht zu Eisenoxydhydrat, als es ausgewaschen und getrocknet wurde. Nach dem Trocknen bildete es eine schwarzbraune Masse mit glasigem Bruch, welche beim Erhitzen Wasser verlor und wieder schwarz wurde. Es war also Eisenoxyd-Oxydulhydrat. Es wäre von grofsem Interesse gewesen, zu erfahren, in welcher Proportion das Wasser darin enthalten ist. Dieses Oxyd ist sehr stark magnetisch; selbst das durch Ammoniak gefällte, noch in der Flüssigkeit schwebende Hydrat ist so magnetisch, dafs es sich um einen in dieselbe gesenkten Magnetstab ansammelt und ihn dick bekleidet. Das weifse Eisenoxydulhydrat dagegen besitzt nicht die Eigenschaft, vom Magnet gezogen zu werden. — Natürliches Eisenoxydoxydul (Magneteisenkrystall) in Salzsäure aufgelöst und mit kaustischem Ammoniak gefällt, verhielt sich wie das obige, künstlich dargestellte.

Liebig und Wöhler sagen, dafs das schwarze Oxyd, in welches das weifse Eisenoxydulhydrat durch Kochen verwandelt wird, das obige Oxyd-Oxydul sei. Diefs mag in dem Falle richtig sein, wenn das Kochen bei Zutritt der Luft geschieht; allein ich habe schon vor längerer Zeit an einem anderen Orte **) gezeigt, dafs das weifse Oxydulhy-

---

*) Poggend. Annal. XXI. 582.

**) Schweigger's Journal, XXII. 384.

drat beim Kochen sein Wasser verliert und schwarz wird, selbst wenn aller Luftzutritt abgehalten ist, und ohne dafs sich eine Spur von Wasserstoffgas entwickelt.

Krystallisirtes Eisenoxyd.

Haldat *) gibt an, dafs wenn man Wasserdämpfe einige längere Zeit über glühendes Eisen, namentlich schmale Blechstreifen oder ausgeplattete dickere Drathenden, streichen läfst, man darauf Krystalle von gebildetem Oxyd von 2 bis 3 Millimeter Länge erhalten kann. Wie Haldat findet, haben diese Krystalle ganz dieselbe Form, wie der krystallisirte Eisenglanz von Elba, — eine Beobachtung, die wohl zu voreilig sein möchte, da der letztere Eisenoxyd, und das durch Wasserdämpfe gebildete Oxyd Eisenoxyd-Oxydul ist.

Zinkoxyd.

Ferner fand Haldat, dafs wenn man in einer passenden Vorrichtung und bei mäfsiger Hitze über geschmolzenes Zink Wasserdämpfe leitet, man ebenfalls krystallisirtes Zinkoxyd erhalte. Ein Theil bildet eine unbestimmt abgerundete Masse, ein anderer aber Blätter, die mit rhomboëdrischen, honiggelben, fast durchsichtigen Krystallen bedeckt sind.

Nickel, kein edles Metall.

Bekanntlich hat Richter angegeben, dafs das Nickeloxyd, ohne Zusatz von brennbaren Substanzen, im Porzellanofenfeuer reducirt werden kann. L. Gmelin erklärte diese Reduction als eine Folge der Einwirkung des Kohlenoxydgases, welches bei der hohen Temperatur die Tiegel durchdringe. Die Richtigkeit dieser letzteren Erklärung ist von Liebig und Wöhler bewiesen worden **). Es wurden gleiche Mengen Nickeloxyd, von derselben Bereitung und Reinheit, in zwei Tiegeln an derselben

---

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 71.

**) Poggend. Annal. XXI. 584.

Stelle im Porzellanofen dem heftigsten Feuer desselben ausgesetzt. Der eine Tiegel war nur lose bedeckt; der zweite dagegen war inwendig und auswendig mit einem in starker Hitze verglasenden Ueberzug bestrichen, und nicht allein mit einem ebenfalls so luftdicht gemachten kleineren Tiegel bedeckt und wohl verklebt, sondern auch noch in einen gröfseren, ebenfalls bedeckten und verklebten Tiegel gesetzt, und der Zwischenraum zwischen beiden mit feinem Sand ausgefüllt. Als diese Tiegel nach beendigtem Brand aus dem Ofen kamen, fand sich in dem nicht verklebten ein weifser, geschmeidiger Nickelregulus von fast 5 Grammen Gewicht. Im verschlossenen Tiegel dagegen war nur geschmolzenes Oxyd enthalten, worin nur einige wenige, wie kleine Stecknadelknöpfe grofse Metallkügelchen safsen, deren Reduction hier nur beweist, dafs es nicht möglich sei, einen Thontiegel bei einem so starken und so lange anhaltenden Feuer für Gase vollkommen undurchdringlich zu machen.

Wismuthoxyd, schwarzes.

Simon *) hat ein schwarzes Wismuthoxyd beschrieben, welches auf folgende Weise erhalten werden soll: eine an beiden Enden offene weite Glasröhre wird unten mit nasser Ochsenblase zugebunden, zu $\frac{2}{3}$ mit einer Auflösung von Wismuth in Salpetersäure angefüllt und in ein Glasgefäfs gestellt, welches eine Salmiak-Auflösung enthält. Ein Bogen aus einem Zink- und einem Kupferblechstreifen, die beide in der Mitte zusammengelöthet oder blofs mit einander in Berührung gehalten sind, wird nun in den Apparat eingesenkt, in der Art, dafs das Kupfer in die Wismuthlösung, und das Zink in die Salmiaklösung zu stehen kommt. Nach 24 Stun-

*) Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 22. 1. 20.

den findet man das Kupfer mit einer schwarzen, leicht abfallenden Masse bedeckt, die sich durch Schlämmen mit Wasser in Metallflitter und in ein kohlschwarzes Pulver scheiden läfst. Dieses Pulver ist das angebliche Oxyd. Von verdünnter Salpetersäure wird es ohne Gasentwickelung aufgelöst, indem es in gewöhnliches Oxyd und in Metall, welches als ein graues Pulver ungelöst bleibt, zerlegt wird. Wären diese Beobachtungen ganz zuverlässig, so wäre dieses Pulver die niedrigere Oxydationsstufe des Wismuths, die sich auf trocknem Wege so leicht bildet, wenn man Wismuthoxyd im Reductionsfeuer mit phosphorsaurem Ammoniak-Natron behandelt. Allein diese Angaben bedürfen zur Bestätigung erneuerter Versuche.

Zinn, dessen Löslichkeit in Salzauflösungen.

Lindes *) hat untersucht, welche Salzlösungen beim Kochen zinnerne Kessel angreifen. Nach diesen Versuchen wird Zinn reichlich aufgelöst, ohne Fällung von Zinnoxyd, von Alaun, Salmiak und saurem schwefelsaurem Kali; ohne aufgelöst zu werden, aber mit Absetzung von Oxyd, wird Zinn oxydirt von Chlorbarium, Chlorcalcium, neutralem und zweifach kohlensaurem Kali, schwefelsaurem Kali, schwefelsaurem Natron, schwefelsaurer Talkerde, Kochsalz, weinsaurem Ammoniak-Kali und Borax-Weinstein. Sowohl Auflösung als Absetzung von Zinnoxyd findet statt in zweifach weinsaurem Kali, in weinsaurem Kali-Natron und in salpetersaurem Natron, welches etwas Chlor (ist wohl etwas Kochsalz gemeint?) enthält. Dagegen wird das Zinn nicht angegriffen vom Borax, essigsaurem Kali, Salpeter, weinsaurem Kali, essigsaurem und phosphorsaurem Natron. Salze, wel-

*) Pharmac. Centralblatt, II. 727.

che aus solchen zinnhaltigen Lösungen anschiefsen, werden jedoch zinnfrei.

Phosphorkupfer, auf nassem Wege.

Buff *) hat das streitige Verhalten von Phosphorwasserstoffgas zu Kupfersalzen von Neuem geprüft. H. Rose hatte gefunden, dafs nur Kupfer gefällt werde; Buff dagegen hatte früher Phosphorkupfer erhalten. Bei seinen erneuerten Versuchen fand er nun unter dem gefällten schwarzen Pulver von Phosphorkupfer deutliche Flitter von metallischem Kupfer. Bei weiteren Versuchen hierüber ergab es sich, dafs die in der Flüssigkeit enthaltene atmosphärische Luft Phosphor oxydirt, so dafs Kupfer in kleinen krystallinischen Flittern abgeschieden wird. Wird die Kupferlösung zuvor gekocht, so erhält man kein metallisches Kupfer, und durch Waschen mit kochendem Wasser kann seine Bildung grofsentheils verhindert werden. Von concentrirter Salzsäure wird das Phosphorkupfer, unter Entwickelung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas, und von concentrirter Schwefelsäure mit Entwickelung von schwefliger Säure aufgelöst. Die verdünnten Säuren wirken nicht darauf.

Kupferoxydul.

Eine neue Methode, Kupferoxydul darzustellen, ist von Liebig und Wöhler **) angegeben worden. Man erhitzt Kupferchlorid in einer Retorte, bis sich kein Chlorgas mehr entwickelt; das geschmolzene Chlorür wird alsdann gepulvert und mit überschüssigem kohlensauren Natron (z. B. 10 Th. Chlorür und 6 Th. wasserfreies kohlensaures Natron) vermischt und in einem bedeckten Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt. Nach dem Erkalten löst man das Salz in Wasser auf, wobei das Oxydul

---

*) Poggend. Annal. XXII. 253.

**) A. a. O. XXI. 581.

als ein schön rothes Pulver zurückbleibt, welches man auswäscht und trocknet. Setzt man dem obigen Gemenge Salmiak zu, so erhält man metallisches Kupfer, welches beim Auflösen des Salzes in Gestalt einer sehr lockeren, schwammigen Masse zurückbleibt.

Eine wohlfeilere Bereitungsweise des Kupferoxyduls ist mir von Almroth mündlich mitgetheilt worden. Man sammelt Glühspahn von Kupferscheiben, oder bereitet solchen absichtlich im Muffelofen, und behandelt ihn in der Wärme mit sehr verdünnter Schwefelsäure, welche das Oxyd auflöst, und das Oxydul, welches die gröſste Menge ausmacht, zurückläſst. Dünne Flitter davon sind durchsichtig.

Silberamalgam.

Hünefeld *) hat ein krystallisirtes Amalgam beschrieben, welches sich bei Gelegenheit der Darstellung eines Dianenbaums gebildet hatte, nachdem dieser nämlich heruntergefallen war und sich im Quecksilber aufgelöst hatte. Es bestand aus 4seitigen Prismen, die unter rechten Winkeln mit einander verbunden waren. Nach einer Analyse von Dolle bestehen diese Krystalle aus 68,33 Th. Silber, und 31,67 Quecksilber, $=Ag^2 Hg$. Herr Hünefeld hatte die Güte, mir einige dieser Krystalle zu schicken. 0,536 Grm. hinterlieſsen, nach dem Abrauchen des Quecksilbers und Glühen des Silbers, 0,142 Grm. Silber. Dieses Verhältniſs stimmt mit $3Hg+Ag$ überein; allein da diese Krystalle, ungeachtet mittelst des Microscops kein Quecksilber darauf sichtbar war, eine gewisse Weichheit besaſsen und sich zusammendrücken lieſsen, so enthielten sie bestimmt einen Ueberschuſs von anhängen-

*) N. Jahrb. der Ch. u. Phys. 1831. I. 125.

gendem Quecksilber, und können demnach als die gewöhnliche krystallisirte Verbindung dieser Metalle von $Hg^2 Ag$ betrachtet werden. Die analytische Angabe nach Dolle's Versuch gründet sich dann entweder auf einen Schreibfehler, indem das Zeichen des einen Metalls an die Stelle des anderen gesetzt wurde, oder darauf, dafs das Silber nicht hinlänglich ausgeglüht worden ist.

Zinnober auf nassem Wege.

Nach Döbereiner's *) Angabe, ist auf nassem Wege Zinnober leicht zu bereiten, wenn man Quecksilber mit einer lauwarmen Auflösung von Hepar (KS^5) in Wasser vermischt und mittelst eines Pistills beständig zusammenreibt. Bei 1 Pfund Quecksilber braucht das Reiben nicht über 1 bis 1½ Stunde lang fortgesetzt zu werden. Das entstandene, noch nicht schöne Schwefelquecksilber wird von der Heparlösung geschieden, und dann bei + 40° bis 50° mit einer verdünnten Lösung von kaustischem Kali so lange gerieben, bis es eine brennend rothe Farbe angenommen hat. Die abgegossene Heparlösung enthält Quecksilber aufgelöst, welches sich durch neue Sättigung der Flüssigkeit mit Schwefel als Schwefelquecksilber abscheidet (vergl. Jahresber. 1831, p. 115), worauf die Flüssigkeit von Neuem zur Zinnober-Bereitung anwendbar ist.

Platinschwamm.

Böttger**) hat gezeigt, dafs derjenige Umstand, welcher vor anderen dem Platinschwamm das Zündungsvermögen bei den bekannten Döbereiner'schen Wasserstoffgaslampen benimmt, in einem Ammoniakgehalt der Luft besteht, weshalb auch in Laboratorien und in Zimmern, worin sich mehrere Menschen aufhalten, der Platinschwamm schneller

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. I. 380.

**) A. a. O. III. 370.

als sonst sein Zündungsvermögen für das Wasserstoffgas verliert. Döbereiner schlägt vor, denselben mit feinem Pulver von Iridium zu bepudern, welches das Zündungsvermögen besser behält.

Iridiumschwamm.

Auch ist Döbereiner *) überhaupt der Meinung, dafs zur Anzündung des Wasserstoffgases der Iridiumschwamm mit gröfserer Sicherheit angewendet werde, als der Platinschwamm, und er fand, dafs eine Lösung von schwefelsaurem Iridiumoxyd in Alkohol, die zur Zersetzung in den Sonnenschein gestellt wurde, ein Iridiumpulver absetzte, welches mit weit gröfserer Kraft als das entsprechende Platinpulver in Berührung mit Alkohol glühend wurde, oder denselben, beim Uebergiefsen, in Essig verwandelte. Dagegen war das im Kochen aus der Iridiumlösung gefällte Pulver weit schwächer.

Goldpurpur.

Ein Ungenannter **) hat zu zeigen gesucht, dafs der Goldpurpur nicht ein Gemenge von fein zertheiltem metallischen Gold und einer ungefärbten Substanz sei (vergl. Jahresb. 1832, p. 117.). Er vermischte Auflösungen von Antimon und Wismuth zuerst mit einem Eisenoxydulsalz, und setzte darauf das Gemische zu einer verdünnten Auflösung von Goldchlorid. Dadurch erfolgte die Reduction des Goldes und Fällung desselben mit Antimon- oder Wismuthoxyd, aber es entstand kein Purpur. Eben so wenig entstand derselbe, als statt dieser Oxyde Thonerdehydrat genommen wurde. Es war zu erkennen, dafs der Niederschlag reducirtes Gold enthielt, aber eine Purpurfarbe nahm er nicht an. Als aber grobes Pulver von Marmor mit einer Lösung von Goldchlorid befeuchtet und dem Tageslicht aus-

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. III. 465.

**) Journ. de Pharm. XVII. 221.

gesetzt wurde, so blieb es gelb; im Sonnenschein dagegen wurde es purpurfarben, und im Glühen bekam es die Farbe eines Gemenges von metallischem Gold mit Kalkpulver. Aus allen diesen Umständen zieht er den Schlufs, dafs die Purpurfarbe einen Zustand chemischer Verbindung bezeichne, und nimmt vorzugsweise an, dafs diese Verbindung oxydirtes Gold enthalte.

Salze. Salpetrigsaure Salze.

Die Verbindungen, welche durch Glühen salpetersaurer Salze entstehen, waren bisher noch wenig untersucht und unrichtig gekannt. Deimann, welcher zeigte, dafs der Salpeter beim Glühen Sauerstoffgas giebt, und dafs man aus dem rückständigen Salz, durch Auflösen und Krystallisiren, krystallisirtes salpetrigsaures Kali und eine nicht weiter krystallisirbare Mutterlauge von alkalischem Geschmack, die mit Schwefelsäure Stickoxydgas entwickelt, erhält, schlofs hieraus, dafs diese Mutterlauge eine Verbindung von Stickoxyd mit Kali enthalte. Wie es sich hiermit verhalte, ist im Augenblick noch nicht ausgemacht; so viel aber ist gewifs, dafs der aus der Entwickelung von Stickoxydgas hergenommene Beweis nicht zuverlässig ist, indem freie salpetrige Säure vom Wasser in Stickoxydgas und Salpetersäure zerlegt wird. Im Jahresbericht 1830, p. 152., führte ich einige von Hefs angestellte Versuche, Stickoxydsalze hervorzubringen, an, wobei ich jedoch auf die grofse Wahrscheinlichkeit hinwies, dafs alle diese Verbindungen nichts anderes als salpetrigsaure Salze seien. Nachher hat Fischer*) auf diese Klasse von Verbindungen aufmerksam gemacht, indem er zeigte, dafs vor anderen Basen das Silberoxyd damit ein in kaltem Wasser schwerlösliches

*) Poggend. Annalen, XXI. 160.

Salz bilde, welches leicht rein und krystallisirt zu erhalten sei, so wie, daſs die alkalischen Salze mit den Metalloxydsalzen begierig Doppelsalze bilden. Diese Angaben haben eine Untersuchung von Mitscherlich veranlaſst, aus deren, in seinem Lehrbuch der Chemie, p. 342., summarisch angegebenen Resultat Folgendes hergeleitet werden kann: Wird salpetersaures Kali geglüht, so geht Sauerstoffgas weg, und das Salz verwandelt sich in salpetrigsaures Kali. Wird die Hitze noch länger fortgesetzt, so geht zuletzt ein Theil der salpetrigen Säure weg und es bleibt freies Alkali zurück. Darum läſst sich nicht aus dem Gewichtsverlust die Zusammensetzung des Rückstandes ableiten; denn zu Ende der Operation ist in dem Entweichenden auch Stickgas enthalten. Man hat also keine Ursache, die Bildung eines Stickoxyd-Kali's auf diesem Wege zu vermuthen. Das salpetrigsaure Salz wird am besten erhalten, wenn man in einem hessischen Tiegel das leichter zersetzbare salpetersaure Natron schmilzt, bis eine herausgenommene, in Wasser aufgelöste Probe, mit salpetersaurem Silberoxyd nicht einen rein weiſsen, sondern einen bräunlichen Niederschlag gibt, worauf man das Salz aus dem Feuer nimmt. Der weiſse Niederschlag, den Fischer für Stickoxyd-Silberoxyd hielt, ist salpetrigsaures Silberoxyd, nach einer von Mitscherlich vorgenommenen, sehr genauen Analyse. Der braune Niederschlag enthält freies Silberoxyd, dadurch entstanden, daſs nun eine Portion salpetrigsaures Salz zersetzt und in freies Alkali verwandelt ist, zum Beweise der beendigten Zersetzung der Salpetersäure. Man löst das Salz, welches noch salpetersaures Natron enthält, in Wasser auf, und fällt es mit salpetersaurem Silberoxyd. Hierdurch fällt salpetrigsaures Silberoxyd, gemengt

mit etwas Silberoxyd, nieder, welches man abfiltrirt. Dieses Salz bedarf 120 Th. Wassers zur Auflösung; durch Auflösen in kochendem Wasser trennt man es vom Silberoxyd; beim Erkalten der Auflösung krystallisirt es. Dieses Salz ist farblos. Wird es mit aufgelösten Chlormetallen zusammengerieben, so erhält man Chlorsilber und salpetrigsaure Salze. Die salpetrigsauren Salze von Natron, Baryterde und Strontianerde können leicht krystallisirt erhalten werden, und verändern sich nicht in der Luft. Die Salze von Kali, Kalkerde und Manganoxydul sind zerfliefslich. Das Kalisalz gibt mit den meisten salpetrigsauren Metallsalzen Doppelsalze.

Bei den salpetrigsauren Salzen kann noch bemerkt werden, dafs sie wahrscheinlich zwei isomerische Modificationen haben, von denen die eine dunkelgelb ist; so fand ich wenigstens mehrere der Salze, die nach der von mir, schon vor vielen Jahren angegebenen Methode erhalten werden, nämlich durch Kochen von metallischem Blei mit salpetersaurem Bleioxyd, und Sättigung des basischen salpetrigsauren Bleisalzes mit verdünnter Schwefelsäure. Die Lösung wird dabei dunkelgelb und gibt gelbe Krystalle von salpetrigsaurem Bleioxyd.

Ueberchlorsaure Salze.

Serullas *) hat die überchlorsauren (oxychlorsauren) Salze untersucht. Diese Salze haben die Eigenschaft, auf glühenden Kohlen zu detoniren, und ein mit ihrer Auflösung getränktes und wieder getrocknetes Papier verbrennt beim Erhitzen mit Explosion. Besonders heftig ist diefs beim Silbersalz, welches dazu einer Temperatur von nur +195° bis 200° bedarf. Die meisten sind zerfliefslich. Unter den untersuchten erhalten sich nur die Salze

*) Annal. de Ch. et de Ph. XLVI. 302.

von Kali, Ammoniak, Eisenoxydul, Bleioxyd und Quecksilberoxydul in trockner Form. Die zerfliefslichen sind in Alkohol, selbst in ganz concentrirtem löslich. Aus dieser Lösung können sie beim Verdunsten an einer warmen Stelle krystallisirt erhalten werden; die Krystalle ziehen aber in der Luft sehr schnell Feuchtigkeit an. Die überchlorsauren Salze können dadurch mit Leichtigkeit von den chlorsauren unterschieden werden, dafs die letzteren sich mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure gelb färben, was mit ersteren nicht der Fall ist.

Man erhält die überchlorsauren Salze auf dreierlei Weise; entweder löst man die Basis in Ueberchlorsäure auf, oder man fällt ein Chlorür mit einer Lösung von überchlorsaurem Silberoxyd, oder ein schwefelsaures Salz mit einer Lösung von überchlorsaurer Baryterde.

Das *Kalisalz* ist im kalten Wasser schwerlöslich, und braucht bei + 15° 65 Th. davon. Der Grad seiner Löslichkeit in kochendem Wasser ist nicht untersucht; in starkem Alkohol ist es unlöslich. Die Ueberchlorsäure fällt überchlorsaures Kali aus allen Kalisalzen, aus schwefelsaurem, saurem weinsauren Kali (selbst aus dessen gesättigter Lösung in kaltem Wasser), aus Alaun etc. Dagegen zersetzt nicht die Weinsäure das überchlorsaure Kali. Dieses Salz wird erhalten durch Schmelzen von chlorsaurem Kali bis zu einem gewissen Grade, wie schon bei der Bereitung der Ueberchlorsäure, p. 88., erwähnt wurde. Das *Natronsalz* ist zerfliefslich und selbst in wasserfreiem Alkohol löslich. Beim Verdunsten der Alkohol-Lösung bleibt es in durchsichtigen Blättern zurück. Das *Lithionsalz* ist ebenfalls zerfliefslich und in Alkohol löslich. Enthielt das Lithion Kali, so bleibt das Kalisalz im Alkohol

ungelöst. Die Alkohol-Lösung krystallisirt in langen, durchsichtigen Nadeln. Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in durchsichtigen, rechtwinkligen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung. Diese Krystalle sind völlig neutral, wiewohl die Lösung beim Abdampfen die Eigenschaft erhält, sauer zu reagiren. Es ist in 5 Th. Wassers löslich, und auch etwas löslich in Alkohol. Aus einer Lösung dieses Salzes, zu welcher man concentrirte Ueberchlorsäure mischt, wird sogleich ein Theil der neutralen Verbindung gefällt, die in der sauren Flüssigkeit weniger leicht löslich ist. *Baryt-*, *Strontian-*, *Kalk-*, *Talk-* und *Thonerde-Salz* sind zerfliefslich; die vier ersteren krystallisiren beim Verdunsten in der Wärme in langen Prismen. Das *Eisenoxydulsalz* krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, die sich nach längerer Einwirkung der Luft gelb beschlagen. Ihre Lösung oxydirt sich in der Luft, und setzt ein gelbes basisches Oxydsalz ab. *Manganoxydul-*, *Zink-* und *Kadmiumsalz* krystallisiren beim Verdunsten in der Wärme, und sind in der Luft zerfliefslich. Das *Kupferoxydsalz* krystallisirt beim Verdunsten in der Wärme in grofsen, blauen und regelmäfsigen Krystallen, die in der Luft zerfliefsen. Das *Bleioxydsalz* krystallisirt in einer Masse prismatischer Nadeln; es zerfliefst nicht, ist in einer gleichen Menge Wassers löslich, und hat einen schwach süfsen, dabei aber besonders scharf zusammenziehenden Geschmack. Das *Quecksilberoxydulsalz* krystallisirt in Nadeln, die sich in einen gemeinschaftlichen Mittelpunkt vereinigen; es zerfliefst nicht. Das *Quecksilberoxydsalz* kann beim Verdunsten in der Wärme in farblosen, rechtwinkligen Prismen krystallisirt erhalten werden. Es zerfliefst in der Luft; von Alkohol wird es partiell zersetzt, indem sich eine weifse,

flockige Substanz abscheidet, die, gesammelt, einen Stich in's Rothe zeigt, und die, nach Serullas, Quecksilberoxyd, wahrscheinlich jedoch eine Säure enthaltend, sein soll. Die Lösung enthält ein Gemenge von Oxyd- und Oxydulsalz. Das *Silberoxydsalz* krystallisirt nicht, sondern trocknet zu einem weifsen, in der Luft schnell zerfliefsenden, und in wasserfreiem Alkohol löslichen Salz ein. Die wäfsrige Lösung wird im Sonnenlicht braun. Das trockne Salz kann ohne Zersetzung geschmolzen werden; aber bei einer gewissen Temperatur unter der Glühhitze wird es auf einmal in Chlorsilber verwandelt.

Bromsaure Salze.

Löwig *) hat einige bromsaure Salze beschrieben. *Bromsaures Kali* erhält man in grofsen Krystallen angeschossen, wenn man seine wäfsrige Lösung freiwillig verdunsten läfst. Es bildet 4- und 6seitige Tafeln, auch Würfel mit abgestumpften Kanten. *Bromsaures Natron* kann mit und ohne Krystallwasser krystallisirt erhalten werden. Das erstere entsteht beim Krystallisiren unter +4°. Die Krystalle sind 4seitige Nadeln, die in der Luft verwittern, ohne jedoch zu zerfallen. Ohne Wasser krystallisirt das Salz über +4°, in Krystallen, die mit dem bromsauren Kali isomorph sind. Dieses Salz ist im Wasser sehr leicht löslich. Bromsaure *Strontianerde* krystallisirt in 4seitigen, langen Nadeln, die in der Luft verwittern, ohne zu zerfallen. In Wasser leicht löslich.

Knallsaure Salze.

Wie ich schon, p. 93., bei der Knallsäure erwähnte, hat Edmund Davy die knallsauren Salze untersucht. Ich werde hier das Wesentlichste seiner Resultate anführen. Die knallsauren Salze ha-

---

*) Geiger's Magazin, XXXIII. 6.

ben einen süfsen oder süfslichen, mehr oder weniger zusammenziehenden Geschmack. Der gröfsere Theil ist in Wasser löslich, wiewohl einige, einmal krystallisirt, in kaltem Wasser schwerlöslich oder fast unlöslich sind. Ihre Auflösungen werden von salpetersaurem Silber gefällt. In trockner Form explodiren sie zwischen +175° und 230°. Die Auflösungen mehrerer knallsaurer Salze werden durch Einflufs der Luft und beim Abdampfen gelb, so z. B. die von Zinkoxyd, Baryterde und Strontianerde. Diese Farbenveränderung scheint mit einer Veränderung der Zusammensetzung der Salze zusammenzuhängen. Einige von ihnen explodiren, wenn sie mit Chlorgas in Berührung kommen, so z. B. das Silber-, Blei- und Quecksilbersalz.

Davy stellt die knallsauren Salze auf folgende Art dar: 50 Gran Knallquecksilber werden mit 3 Unzen Wasser und 100 Gran Zinkfeilspähnen in einer verkorkten und damit fast angefüllten Flasche vermischt; das Gemenge, welches sich erwärmt, mufs in den ersten 15 Minuten von Zeit zu Zeit umgeschüttelt werden. Nach beendigter Einwirkung erhält man eine farblose Auflösung von knallsaurem Zinkoxyd, ohne Spur von Quecksilbergehalt, und ein Zinkamalgam. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird, zur Ausfällung des Zinkoxyds, mit fein geriebenem krystallisirten Baryterdehydrat gemengt, unter Vermeidung eines zu grofsen Ueberschusses desselben, weil vom Barytwasser Zinkoxyd aufgelöst wird, in welchem Falle diese Auflösung durch Zusatz von noch mehr knallsaurem Zinkoxyd zersetzt werden müfste. Indem man das so erhaltene aufgelöste Barytsalz genau mit einem schwefelsauren Salz zersetzt, erhält man schwefelsaure Baryterde, und die Basis des schwefelsauren Salzes mit Knallsäure ver-

bunden, welches Salz man dann durch Abdampfung trocken erhält.

Das *Kalisalz* krystallisirt in kleinen, farblosen, geraden rhombischen Prismen, die bei gelindem Erhitzen gelb werden. Es schmeckt süfs und zusammenziehend, färbt Curcumäpapier braun, zerfliefst in der Luft, ist in Alkohol unlöslich, und scheint beim Aufbewahren nicht bedeutend verändert zu werden. Es explodirt mit starkem Knall und einer blassen, röthlichen Flamme, sowohl durch Erhitzen, als durch Reiben, Stofs oder Berührung mit concentrirter Schwefelsäure. Das *Natronsalz* gleicht dem Kalisalz. Es krystallisirt in schiefen, rhombischen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung, und verwittert in der Luft. Es scheint auch in Alkohol löslich zu sein; es explodirt wie das Kalisalz. Das *Ammoniaksalz* krystallisirt beim Verdunsten in der Wärme aus einer syrupdicken Auflösung, welche dabei gelb wird und gesteht. Es wird in der Luft feucht, zersetzt sich aber nicht bei längerer Aufbewahrung, reagirt alkalisch, und explodirt wie das vorhergehende, aber mit einer gelben Flamme. Das *Barytsalz* krystallisirt aus einer syrupdicken Auflösung in Nadeln oder in 4seitigen, platten, durchsichtigen und glänzenden Prismen, welche in der Luft allmälig gelb werden. Es reagirt alkalisch, löst sich in Alkohol, und explodirt unter diesen Umständen wie das Kalisalz. Das *Strontianerdesalz* wurde durch Zersetzung des Zinksalzes mit Strontianerdehydrat erhalten. Es krystallisirt in ganz kleinen, durchsichtigen Nadeln, welche, selbst nach völliger Abdampfung, ihre Durchsichtigkeit behalten. Es verhält sich im Uebrigen wie das Barytsalz. Das *Kalksalz* wurde aus dem Zinksalz mit Kalkwasser erhalten; krystallisirt in so kleinen Krystallen, dafs sich ihre

Form nicht bestimmen liefs; in der Luft wird es feucht, und in der Wärme gelb. In Wasser schwerlöslich; die Lösung reagirt alkalisch, und die Krystalle explodiren wie die vorhergehenden Salze. Das *Talkerdesalz* krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in langen, flachen, 4seitigen Prismen. Es ist undurchsichtig, reagirt nicht alkalisch, ist in Wasser leicht löslich, eben so löslich in Alkohol. Es explodirt durch Erhitzen, Stofs, Reiben, aber nicht mit concentrirter Schwefelsäure. Das *Thonerdesalz* wird beim Abdampfen gelb, und hinterläfst eine gelbe, unvollkommen krystallisirte Masse, die weder sauer noch alkalisch reagirt, und sowohl durch Stofs als Erwärmen schwach explodirt. In Wasser leicht löslich. Das *Manganoxydulsalz* läfst sich zur Syrupsdicke abdampfen, ohne Zeichen von Krystallisation, und trocknet zuletzt zu einer zähen, sowohl durch Stofs als durch Erhitzen leicht explodirenden Masse ein. Das *Zinksalz* wird in zweierlei Zuständen erhalten, nämlich als farbloses und als gelbes Salz. Das *weifse* Salz erhält man, wenn man die durch Zersetzung von Knallquecksilber mit Zink entstandene farblose Auflösung freiwillig verdunsten läfst. Sie wird zwar dabei etwas gelb und setzt ein gelbes Pulver ab, aber neben diesem bilden sich dünne, farblose, rhomboidale Tafeln, von denen sich mit Wasser das gelbe Pulver abspühlen läfst. Diese Tafeln sind geschmacklos und in Wasser unlöslich. Sie explodiren mit der äufsersten Heftigkeit schon bei +195°, eben so durch Stofs und Reiben. Auch concentrirte Schwefelsäure veranlafst die Explosion, wenn eine Masse vom Salz damit berührt wird, nicht aber wenn man das Pulver in die Säure streut. Dieses Salz wird von kaustischen Alkalien aufgelöst; die Auflösung riecht beim Erwärmen wie ge-

kochter Hummer. Das *gelbe* Salz erhält man beim Verdunsten der Lösung in gelinder Wärme. Dabei wird das Ganze gelb, und, wie es scheint, unter gleichzeitiger schwacher Gasentwickelung. Die Flüssigkeit hinterläſst eine tief gelbe Masse, in Gestalt einer spröden Kruste, worin auch kleine gelbe Krystalle. In kochendem Wasser wenig löslich, in kaltem und in Alkohol fast unlöslich; aber leicht löslich in kaustischem Ammoniak. Es explodirt eben so leicht wie das weiſse Salz, aber mit geringerer Heftigkeit. Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Explosion zersetzt. Es ist bemerkenswerth, daſs im Entstehungszustand sich das Zinksalz in Wasser auflöst, und daſs es nachher, wenn es sich daraus abgesetzt hat, darin unlöslich wird. Das *Kadmiumoxydsalz* krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in kleinen, weiſsen, undurchsichtigen Nadeln, die in der Wärme sogleich, und in der Luft nach einigen Tagen gelb werden. Es ist in einigem Grade in Wasser löslich. Explodirt wie das Zinksalz. *Knallsaures Eisen* wird sehr leicht zersetzt, so daſs die Versuche, dasselbe durch doppelte Zersezzung hervorzubringen, miſsglücken. Durch Vermischung eines Eisenoxydulsalzes mit einem knallsauren Salz, entsteht ein brauner Niederschlag, und, nach einem hinreichenden Zusatz des Oxydulsalzes, findet man weder in dem Niederschlag noch in der Flüssigkeit unzersetzte Knallsäure. Was hierbei vorgeht, hat Davy nicht auszumitteln gesucht. — Als er Knallquecksilber mit Eisenfeilspähnen und Wasser behandelte, wurde nach wenigen Stunden eine gelbe Flüssigkeit und ausgefälltes metallisches Quecksilber erhalten. Diese gelbe Flüssigkeit enthielt knallsaures Eisen; denn sowohl mit Blei- als mit Silbersalzen gab sie explodirende Niederschläge, und

kaustisches Kali gab einen dunkelgrünen, bald braun werdenden Niederschlag. Wurde diese Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, so wurde sie weinroth, darauf schwarz und blau, und erfüllte sich mit einem gleichgefärbten Niederschlag. Nach dem Eintrocknen blieb eine braune Masse, die alle explodirende Eigenschaft verloren hatte. Auch ohne Hülfe von Wärme findet diese Zersetzung allmälig statt, mit und ohne Zutritt der Luft; es bildet sich ein brauner Niederschlag und alle Knallsäure ist zerstört. In der frischbereiteten Auflösung von knallsaurem Eisen bringt ein Zusatz einer freien Säure, auch einer Wasserstoffsäure, eine tiefrothe Farbe hervor, die nach einigen Stunden verschwindet. Die Flüssigkeit hat den Geruch nach Knallsäure und nach Blausäure. Das *Nickelsalz* entsteht schwer durch Zersetzung des Quecksilbersalzes mit metallischem Nickel und Wasser; besser durch doppelte Zersetzung. Nach dem Verdunsten wird es in Gestalt einer gelben oder gelbgrünen, krystallinischen Kruste erhalten. Es explodirt leicht. In Wasser schwerlöslich. Beim Verdunsten in einem Platinlöffel hinterläſst die Auflösung eine Masse, die bei der Explosion eine dunkle Substanz im Löffel absetzt, die von concentrirtem Ammoniak leicht und mit gelber Farbe aufgelöst wird. Das knallsaure Nickel selbst wird von Ammoniak gelöst, und hinterläſst beim Verdunsten ein gelbgrünes, ammoniakhaltiges Salz. Das *Kobaltsalz* krystallisirt in feinen, gelben, prismatischen Krystallen, ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem etwas mehr löslich. Auch in concentrirtem kaustischen Ammoniak löslich. Explodirt wie die übrigen. Das *Bleisalz* wird niedergeschlagen beim Vermischen eines löslichen knallsauren Salzes, z. B. des Zink- oder Barytsalzes, mit salpetersaurem Blei-

oxyd. Es ist ein feines, weifses Pulver, welches, wenn es sich aus einem erkaltenden warmen Gemenge der Salze absetzt, krystallinisch ist. Es explodirt wie das Silbersalz. Vom *Kupfersalz* werden drei Modificationen erhalten, ein braunes, ein grünes und ein weifses. Das braune und das grüne werden zugleich erhalten. Man vermischt Kupferfeilspähne und fein vertheiltes Knallquecksilber mit Wasser in einer Flasche, und schüttelt die Masse von Zeit zu Zeit. Dadurch entsteht in der Lösung grünes Kupfersalz, und braunes setzt sich auf dem Boden ab, unter einer Schicht einer grauen, flockigen Substanz, die Davy für reducirtes Quecksilber hält. Die grüne Flüssigkeit mit den grauen Flocken läfst sich leicht von dem braunen, schweren Pulver abgiefsen, welches man mit Wasser von den grauen Flocken vollständig trennt und auf ein Filtrum bringt. Das *braune* Salz ist mit überschüssigem Kupfer gemengt, und mufs mit der gröfsten Vorsicht behandelt werden, da es eben so explosiv wie Knallsilber ist. Mit concentrirter Schwefelsäure explodirt es jedoch nicht. Es scheint ein Oxydulsalz zu sein; denn es wurde auch erhalten, als auf einer Glasscheibe fein vertheiltes Kupfer mit Wasser angerührt, und diese über ein Weinglas gelegt wurde, das ein Gemenge von Schwefelsäure mit einem knallsauren Salz enthielt. Nach 48 Stunden war das Kupfer in eine braune Masse verwandelt, die heftig und mit grofser Flamme explodirte. Das *grüne* Salz wird erhalten, beim Verdunsten der filtrirten Auflösung bei gelinder Wärme, in Form doppelt 6seitiger Pyramiden oder platter Pyramidal-Dodecaëder von hellgrüner Farbe. Es explodirt mit einer weifsen, grofsen Flamme, und mit stärkerem Knall als das Quecksilbersalz. Das sogenannte *weifse*

Salz wurde erhalten, als in einem Glaskolben zerriebenes Blattkupfer (wie Blattgold), Knallquecksilber und Wasser mit einander gemengt, und das Ganze einen Monat lang stehen gelassen, und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt wurde. Auf dem Boden der Flüssigkeit fanden sich dann, aufser dem braunen Salz, kleine, glänzende, weifse Krystalle, die sich unter dem Microscop als Pyramidal-Dodecaëder oder rechtwinklige 4seitige Prismen mit einem schwachen Stich ins Blaue zeigten. Diese Krystalle sind sowohl in kaltem als kochendem Wasser unlöslich; starke Salpetersäure verwandelt sie unter Gasentwickelung in salpetersaures Kupferoxyd. Sie explodirten mit besonderer Heftigkeit. Die *Quecksilbersalze*; mit dem Zinksalz, wenn man es mit salpetersaurem Quecksilberoxydul fällt, erhält man das *Oxydulsalz*, welches sich mit eisengrauer Farbe niederschlägt. Es explodirt sowohl durch Stofs als Erhitzen, allein schwächer als das folgende, fast wie abbrennendes Pulver. Das *Oxydsalz* wird erhalten durch Fällung des Zinksalzes mit Quecksilberchlorid. Es besitzt alle Eigenschaften von Howard's Knallquecksilber, welches also Oxydsalz ist. Von dem bekannten *Silbersalz* führt Davy noch die Eigenschaft an, zu explodiren, wenn man es in ein mit Chlorgas gefülltes Gefäfs fallen läfst. Es explodirt mitten im Gase, und zerschlägt also nicht das Gefäfs. Das *Palladiumsalz* fiel in Gestalt einer dunkelbraunen Masse nieder, die sich nach einer Weile aus den gemengten Auflösungen von knallsaurem Zinkoxyd und salpetersaurem Palladiumoxydul absetzte. Beim Verdunsten der Flüssigkeit wurde noch mehr erhalten. Es war geschmacklos und in Wasser unlöslich. In trockner Form war es olivenbraun; explodirend. Das *Platinsalz* wurde erhalten, durch Ver-

mischen des Barytsalzes mit einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Platinoxyd. Dabei entstand ein brauner Niederschlag, der, außer schwefelsaurem Baryt, sowohl Platinoxyd als Knallsäure enthielt, der aber doch nicht explodirte, sondern beim Erhitzen bloſs zischte. Aus der gefällten Lösung aber wurde beim Abdampfen ein reines Platinsalz in kleinen, gelbbraunen, rhombischen Prismen erhalten, welches in hohem Grade explodirend war. Das *Goldoxydsalz* wurde erhalten durch Vermischen des Barytsalzes mit einer schwachen, neutralen Goldchloridlösung. Es schlug sich langsam ein braunes Pulver nieder, welches nach dem Trocknen chocoladefarben und explodirend war. Es enthält Gold, Sauerstoff und Knallsäure. Von Salzsäure wird es in der Kälte gelöst; Salpetersäure hinterläſst einen dunkelgelben, in Salzsäure löslichen Rückstand. Es ist in Ammoniak und auch in concentrirter Schwefelsäure löslich, aus welcher Wasser eine purpurfarbene Substanz niederschlägt. Die Flüssigkeit, woraus sich die braune Substanz abgesetzt hat, hinterlieſs nach dem Filtriren und Abdampfen kleine, gelbe, 6seitige Prismen, die ebenfalls explodirend waren und metallisches Gold hinterlieſsen. Diese Krystalle lösten sich nicht wieder in Wasser auf; in Salzsäure nur bei Zusatz von Salpetersäure. Das *Chromoxydsalz* bildet kleine, gelbgrüne, explodirende Krystalle. In Wasser leicht löslich.

Weinsaure Salze.

Dulk*) hat verschiedene weinsaure Salze untersucht, und ihre Zusammensetzung bestimmt. Die Ver-

*) De tartratibus nonnullis, dissertatio chemica auct. F. P. Dulk. Königsberg d. 24. Oct. 1831.; gefälligst vom Verfasser mitgetheilt.

Verbindung von weinsaurem Kali mit Borsäure, oder den sogenannten *Cremor tartari solubilis,* fand er zusammengesetzt aus 22,825 Th. Kali, 64,285 Th. Weinsäure, und 12,890 Th. Borsäure, was auf 8 At. Weinstein 3 At. Borsäure ausmacht. Nach ihm kann man die Zusammensetzung dieses Salzes durch die Formel $8\dot{K}\bar{T}+\dddot{B}^3\bar{T}^8$ ausdrücken, und er fand, daſs wenn die Lösungen von Borsäure und Weinsäure in diesem Verhältniſs mit einander vermischt und unter der Luftpumpe abgedampft wurden, eine Verbindung dieser beiden Säuren zurückblieb, die ihr Wasser verloren hatte, zum Beweis, daſs sich zur Weinsäure die Borsäure als Basis verhält. Diese Verbindung der beiden Säuren zerflieſst an der Luft. Den sogenannten *Tartarus boraxatus* fand er zusammengesetzt aus Kali 20,749, Natron 4,119, Weinsäure 61,248, Borsäure 10,109, Wasser 3,775, was mit der Formel $\dot{N}a\dddot{B}+3\dot{K}\bar{T}^2H^3$ nahe übereinstimmt. Einige Unsicherheit bieten jedoch die Untersuchungen dieser beiden Verbindungen dar, indem kein natürlicher Umstand, wie Krystallisation, Fällung, Lösung in einem gewissen Menstruum, vorhanden ist, wodurch die eigentliche chemische Verbindung von dem möglichen Ueberschuſs eines der Bestandtheile geschieden werden könnte. *Weinsaures Lithion* ist ein kaum krystallinisches, in Wasser äuſserst leicht lösliches Salz, welches aber in der Luft nicht feucht wird. Es enthält kein Krystallwasser. *Zweifach weinsaures Lithion* ist leicht löslich, und krystallisirt in kleinen, glänzenden Krystallen, welche 4 At. Wasser enthalten. Das schon von C. Gmelin beschriebene *Doppelsalz von Kali und Lithion* fand er zusammengesetzt aus $\dot{K}\bar{T}+\dot{L}\bar{T}+2H$. Ein entsprechendes Doppelsalz mit *Natron* war nicht

regelmäſsig krystallisirt zu erhalten; es enthielt 4 Atome Wasser. Im *weinsauren Ammoniak*, dessen Krystallform Dulk näher bestimmte, fand er 2 At. Krystallwasser. Das saure Ammoniaksalz krystallisirt in Schuppen, ist in Wasser schwer löslich, und enthält nur 1 Atom Wasser. Aller Theorie nach hätte man hier 2 Atome Wasser erwarten müssen. Ein Doppelsalz von weinsaurem Kali und Ammoniak ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt leicht, und wird in der Luft, unter Verdunstung des Ammoniaks, unklar. Enthält 2 Atome Wasser. *Weinsaurer Baryt* enthielt 2 At. Wasser. Dieses Salz verbindet sich, durch Sättigung der sauren Salze mit Baryt, und durch Vermischung der neutralen mit Chlorbarium, sowohl mit weinsaurem Kali als mit weinsaurem Natron. Diese Doppelsalze sind krystallinisch und in Wasser schwer löslich; sie enthalten 1 Atom von jedem Salz, und 2 At. Wasser. *Weinsaure Strontianerde* ist in 147,8 Th. kaltem, und in weit weniger kochendem Wasser löslich. Es kann in kleinen rechtwinkligen Tafeln, mit abgestumpften Kanten, krystallisirt erhalten werden. Enthält 4 At. Wasser. Mit weinsaurem Kali gibt es ein schwerlösliches Doppelsalz, welches 2 At. Wasser enthält. Mit weinsaurem Natron dagegen gibt es ein Doppelsalz, welches nicht mehr als 1,4 seines Gewichts Wassers zur Auflösung bedarf, und welches gummiartig eintrocknet. In diesem Zustand enthält es 2 Atome Wasser, wovon jedoch Dulk nicht mit Sicherheit entscheiden zu können glaubt, ob es dem Salze wesentlich angehöre. *Zweifach weinsaure Kalkerde* soll nach Dulk erhalten werden, wenn Weinsäure im Ueberschuſs zu warmem Kalkwasser gemischt, und sogleich zu einem geringen Volumen abgedampft wird, wobei man das Salz,

jedoch zuweilen mit dem neutralen vermischt erhält. Die Krystallformen beider sind indessen so ungleich, dafs sie leicht zu unterscheiden sind. Das saure Salz bildet ein schiefes 4seitiges Prisma mit gestreiften und gekrümmten Flächen. Das Prisma ist mit einer Pyramide zugespitzt, deren stumpfe Kanten den spitzen des Prisma's entsprechen. Das Salz ist in kochendheifsem Wasser löslicher als in kaltem; die Lösung röthet Lackmuspapier. Es enthält 1 At. Kalkerde, 2 At. Säure und 1 At. Wasser. *Weinsaure Talkerde* ist in Wasser schwerlöslich. 1 Th. bedarf 123½ Th. Wassers von +15° zur Auflösung. Es wird beim langsamen Verdunsten als eine weifse Krystallkruste erhalten. Enthält 2 At. Wasser. Auch von dieser Basis erhielt Dulk ein zweifach weinsaures Salz, als er so viel neutrales in Weinsäure auflöste, als diese in der Wärme auflösen konnte, und dann abdampfte. Es wurde eine Salzkruste erhalten, die nicht mehr als 53 Th. Wassers zur Auflösung bedurfte, und bei deren Analyse auf 1 At. Basis, 2 At. Säure und 1 At. Wasser gefunden wurde. Mit weinsaurem Kali wurde auf die Weise ein Doppelsalz erhalten, als eine kochendheifs gesättigte Auflösung von zweifach weinsaurem Kali genau mit Magnesia gesättigt, und die filtrirte Lösung abgedampft wurde. Sie gab dabei eine Menge kleiner Krystalle, und die abgegossene Mutterlauge trocknete dann zu einer gummiartigen Masse ein. Es wurden die Krystalle analysirt, und nicht der gummiartige Rückstand. Sie bestanden aus 1 At. Kalisalz, 1 At. Talkerdesalz und 8 At. Wasser. — Als eine Lösung von weinsaurem Natron mit einer Lösung von Chlormagnesium vermischt wurde, entstand kein Niederschlag; aber aus der abgedampften Flüssigkeit schossen schiefe 4seitige Prismen mit

schief angesetzter Endfläche an, die aus 1 At. Natronsalz, 1 At. Talkerdesalz und 10 At. Wasser bestanden. *Weinsaures Eisenoxydul* ist ein weiſses Pulver, welches bei +15° nicht weniger als 1200 Th. Wassers zur Auflösung bedarf. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Wird eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit einer Lösung von Weinsäure vermischt, so entsteht kein Niederschlag, wenn nicht die Flüssigkeiten sehr concentrirt sind; werden sie aber mit einander abgedampft, so scheidet sich neutrales weinsaures Eisenoxydul in Menge ab. *Weinsaures Eisenoxyd* wird erhalten durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in kochender Weinsäure. Das Hydrat muſs im Ueberschuſs zugesetzt sein. Durch Abdampfen der Flüssigkeit zur Trockne erhält man ein grüngelbes Salz, welches neutrales weinsaures Eisenoxyd ohne chemisch gebundenes Wasser ist, und welches von Wasser in ein saures, sich auflösendes, und in ein basisches, ungelöst bleibendes Salz zersetzt wird. *Weinsaures Eisenoxyd-Kali.* Dasselbe wurde bereitet durch Digestion von Eisenspähnen mit saurem weinsauren Kali und Wasser, bis sich ein Oxydsalz gebildet hatte, dessen Lösung abfiltrirt, zur Trockne verdunstet und wieder aufgelöst, und dieses Eintrocknen und Auflösen so oft wiederholt wurde, bis sich zuletzt die eingetrocknete Masse ohne Rückstand in Wasser löste. In trockner Form bildete es eine grünbraune, fast schwarze Masse, welche in der Luft zerfloſs, und deren Zusammensetzung, nach mehreren wiederholten Analysen, $4\dot{K}\bar{T}+\ddot{F}\bar{T}$ war, oder 4 At. neutrales weinsaures Kali, verbunden mit 1 At. basischem weinsauren Eisenoxyd; die fehlende Weinsäure war bei den Wiederauflösungen des Salzes in Verbindung

mit Eisenoxyd jedesmal zu einem basischen Eisenoxydsalz geblieben. — Diese Untersuchung scheint jedoch nicht die Kenntnifs dieses Doppelsalzes zur richtigen Klarheit gebracht zu haben. Sie ist eigentlich als eine Angabe der Veränderung zu betrachten, welche das weinsaure Eisenoxydul-Kali durch den oxydirenden Einflufs der Luft erleidet, und wiewohl hier angegeben ist, dafs das Salz eben so gut, wie auf die obige Art, auch dadurch bereitet werden kann, dafs man Weinstein mit frisch gefälltem Eisenoxyd sättigt, so ist es doch klar, dafs wenn, bei der letzteren Bereitungsweise, ein basisches Salz beim Wiederauflösen zurückbleibt, das aufgelöste sauer und nicht basisch werden mufs. Das Verhalten nach der letzteren Bereitungsweise bleibt noch zu untersuchen übrig.

Einzelne Salze.
a) Von Alkalien u. alkalischen Erden.
Chlorsaures Kali.

Liebig *) hat eine Bereitungsweise des chlorsauren Kali's angegeben, die bemerkt zu werden verdient, nämlich aus chlorigsaurem Kalk, selbst den schlechteren Sorten davon. Derselbe wird erhitzt, entweder trocken bei einer Temperatur, die nicht +100° übersteigen darf, bis eine oben abgenommene Probe die bleichende Eigenschaft verloren hat; oder man mengt ihn mit Wasser zu einem Brei, und dampft im Wasserbade zur Trockne ab. Man zieht dann die chlorsaure Kalkerde aus; es folgt dabei auch Chlorcalcium mit, allein ein grofser Theil davon bleibt in basischer Verbindung mit dem Kalkhydrat ungelöst **), wodurch man nachher viel Kali erspart. Die Lösung wird in der Siedhitze mit kohlensaurem Kali gefällt, filtrirt und erkalten gelassen,

*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXV. 225.

**) Ein fernerer Zusatz von Kalkhydrat könnte vielleicht den gröfsten Theil vom Chlorcalcium zurückhalten.

wobei das chlorsaure Kali in Prismen und Nadeln anschiefst, die beim Umkrystallisiren Schuppen bilden. Die Mutterlauge setzt nach mehreren Tagen noch mehr chlorsaures Kali ab. Von 12 Unzen chlorigsaurem Kalk, der so schlecht war, dafs davon 8 Unzen in Wasser ungelöst blieben, wurde 1 Unze chlorsaures Kali erhalten.

Antimonoxyd-Kali.

Bei einer Untersuchung über das Verhalten des Antimonoxyd-Kali's zu Wasser, hat Brandes *) gefunden, dafs durch Waschen mit Wasser das Kali bis zu einem gewissen Grade ausgezogen wird, dafs sich aber das alsdann zurückbleibende Salz unverändert in Wasser löst, wiewohl nur in so geringer Menge, dafs 1 Th. 400 Theile Wassers erfordert. Er fand, dafs die durch Waschen verursachte Zersetzung bei einem Gehalt von 6,35 Kali in 100 Th. der Verbindung stehen bleibt. Für die bestimmte Zusammensetzung dieser Verbindung läfst sich jedoch hieraus kein Resultat entnehmen, indem kein Versuch angegeben ist, der ausweist, ob die Verbindung wasserhaltig war oder nicht.

Jodsaures Natron.

Liebig **) hat folgende vortheilhafte Bereitungsmethode des jodsauren Natrons angegeben: Man vermischt Jod mit 8 bis 10 Th. Wassers, und leitet so lange Chlorgas hinein, bis alles Jod aufgelöst ist, worauf man kohlensaures Natron zusetzt, bis alles Jod ausgefällt und die Flüssigkeit farblos geworden ist; man giefst sie ab, und behandelt das gefällte Jod von Neuem mit Chlor und sättigt mit Natron. Die Flüssigkeit wird bis zu $\frac{1}{8}$ oder $\frac{1}{10}$ abgedampft, und noch warm mit ihrem halben Volumen Alkohol vermischt. Hierdurch scheidet sich das

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. II. 199.

**) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXIII. 22.

jodsaure Natron beim Erkalten vollkommen ab, und das Chlornatrium bleibt in der Flüssigkeit. Von der anhängenden Kochsalzlösung wäscht man das zerriebene Salz mit Spiritus ab.

Zweifach kohlensaures Natron.

Schweinsberg *) hat folgende einfache Bereitungsmethode des zweifach kohlensauren Natrons angegeben: Man vermischt ganz genau 6 Th. kohlensaures Natron, welches 1 Atom Wasser enthält (nämlich ein inniges Gemenge von $2\frac{1}{4}$ krystallisirtem und $3\frac{3}{4}$ wasserfreiem kohlensauren Natron), mit 4 Th. kohlensaurem Ammoniak, so wie es im Handel vorkommt, und breitet das Gemenge auf Papier aus, so dafs es mit der Luft in Berührung kommt. Bei einer Temperatur von $+20^{\circ}$ ist nach 3 Tagen alles Ammoniak abgedunstet und das Salz in Bicarbonat verwandelt. Enthielt das Ammoniak brenzliche Substanzen, so bleiben diese im Salz zurück, welches sich alsdann beim Glühen schwärzt. Das zweifach kohlensaure Natron mufs in einer verkorkten Flasche verwahrt werden, indem es, unter Wasser-Aufnahme aus der Luft, mit der Zeit die Kohlensäure entweichen läfst.

Salpetersaures Ammoniak.

Liebig **), indem er vergebens versuchte, bei der Reduction von Eisenoxyd mit Ammoniakgas in erhöhter Temperatur, die Verbindung von Stickstoff mit Eisen zu erhalten, die Despretz beim Erhitzen von Eisen in Ammoniakgas erhielt (Jahresb. 1830, p. 130., und 1831, p. 86.), fand, dafs statt dessen eine nicht unbedeutende Menge salpetersaures Ammoniak gebildet wurde, welches im kälteren Theil des Apparats krystallisirte.

---

*) Geiger's Magazin, XXXIII. 22.

**) A. a. O. pag. 40.

Kohlensaures Ammoniak.

O. Figuier *) hat eine Untersuchung über die Ursache der Bildung von Ammoniak-Sesquicarbonat, bei der Destillation von Salmiak mit kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Kalk, angestellt. Er findet, dafs sie darin besteht, dafs das gebildete Sesquicarbonat auf 2 At. Ammoniak nur 1 At. Wasser aufnimmt, und dafs die andere Hälfte des Wassers frei wird und das freie Ammoniak aufgelöst enthält. Die Verbindungen des Ammoniaks mit Kohlensäure verdienen revidirt zu werden.

Unterschwefligsaure Baryterde.

H. Rose **) hat den unterschwefligsauren Baryt untersucht; nach ihm enthält dieses Salz 1 At. chemisch gebundenes Wasser, oder 6,73 pro Cent. Die Formel des Salzes wird dann $\dot{Ba}\ddot{S} + \dot{H}$.

Bromstrontium.

Löwig ***) hat das Bromstrontium untersucht; es krystallisirt in langen Nadeln, die zuweilen nur von dem Umfang der Flüssigkeit begränzt werden. Es enthält viel Krystallwasser, und ist in gleichen Theilen oder noch weniger kaltem Wasser löslich; auch in Alkohol etwas löslich. Das Gewicht von 1 At. dieses Salzes, in der doppelten Menge Wassers aufgelöst, löst im Kochen gerade 3 Atomgewichte Quecksilberbromür auf, wovon das eine Atomgewicht beim Erkalten wieder niederfällt. Beim Abdampfen der Auflösung schiefst daraus ein Salz in kleinen Krystallen an, welches aus $Sr\bar{Br} + 2Hg\bar{Br}$ besteht. Wird dasselbe mit kaltem Wasser übergossen, so wird es zersetzt und läfst 1 At. Bromür ungelöst. Die Lösung gibt ein in Wasser nach allen Verhältnissen lösliches, krystallisirtes Salz, welches aus $Sr\bar{Br} + Hg\bar{Br}$ besteht.

---

*) Journ. de Pharm. XVII. 237.

**) Poggend. Annalen XXI. 439.

***) Geiger's Magazin, XXXIII. 7.

Künstlicher Kalkspath.

Becquerel *) hat künstlich krystallisirten kohlensauren Kalk beschrieben, der auf dem positiven Drath einer sehr schwachen electrischen Säule in einer Auflösung von Kalkerde in Zuckerauflösung erhalten worden war. Diese Krystalle zerfielen sowohl in der Luft, als in reinem Wasser; sie enthielten Krystallwasser, und ihre Krystallform war die des Arragonits. Auch bildeten sich arragonitartige Krystalle, als die Zuckerlösung durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wurde. — Inzwischen ist es bekanntlich keinesweges dem Arragonit eigen, in der Luft oder in Wasser zu zerfallen. Dieses Verhalten ist darum von Pelouze **) näher untersucht worden. Er fand, daſs, in offenen Gefäſsen, diese Krystalle sich nur auf Kosten der Kohlensäure der Luft bilden, daſs dabei keine Essigsäure entsteht, und keine Zersetzung des Zuckers statt findet. Man erhält sie eben so gut aus einer Lösung von Kalkhydrat in Gummiwasser, in Milchzucker- oder in Stärke-Lösung; aber die Zucker-Auflösung gibt am meisten. Pelouze wandte eine Lösung von 1 Th. Kalkerde, 3 Th. Zucker und 6 Th. Wasser an, und erhielt schon nach 48 Stunden auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Menge Krystalle, und nach 14 Tagen war das Meiste herauskrystallisirt. Es gelingt besser bei kalter, als bei warmer Witterung. Nach 2 Monaten war kaum noch eine Spur Kalk aufgelöst. Die Krystalle sind ein ganz neues kohlensaures Kalksalz, sie enthalten nämlich 47,08 pro Cent Krystallwasser, was 5 At. Wasser auf 1 At. neutralen kohlensauren Kalk entspricht. Dieses Salz bildet weiſse, sehr spitze Rhomboëder, ist geschmack-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 9.

**) A. a. O. XLVIII. 301.

los, von 1,788 spec. Gewicht bei +10°, und in Wasser unlöslich. Unter +20° erhält es sich sowohl in der Luft, als unter Wasser; allein bei ungefähr +30° geht das Wasser daraus weg. Es wird feucht und verwandelt sich in der Luft in einen Brei; unter Wasser zerfällt es zu einem schweren Pulver. Dasselbe findet, bei derselben Temperatur, unter Aether statt. Es hat keine Schwierigkeit, dasselbe mit kaltem Wasser vom Zucker abzuwaschen. In kochendem wasserfreien Alkohol verliert das Salz nicht mehr als $\frac{2}{5}$ seines Wassergehalts, wobei es unklar wird, ohne zu zerfallen. Es kann dann mit Wasser unter +10° gewaschen werden, und enthält noch 34,8 pro C. Wasser oder 3 Atome. Dieses läfst in der Luft sein Wasser noch leichter fahren, als das 5atomige Salz, und mufs deshalb bei noch niedrigerer Temperatur aufbewahrt werden. — Mit Baryt- oder Strontianerdehydrat erhält man kein ähnliches Salz, und vermischt man sie mit Kalkhydrat, so bekommt man doch nur das Kalksalz mit seinem Wassergehalt angeschossen, ohne dafs sich Doppelsalze zu bilden scheinen.

Chlorigsaurer Kalk. (Chlorkalk.) Es sind mehrere Versuche gemacht worden, eine einfache und leicht ausführbare Prüfungsart des Bleichungsvermögens des Chlorkalks aufzufinden, indem das gewöhnliche, mit Indigauflösung, in sofern nicht zuverlässig ist, als sich diese Auflösung mit der Zeit verändert. Marozeau *) hat folgende Methode in Ausführung zu bringen gesucht: Man löst Quecksilber in Salpetersäure auf, bis kein Oxydsalz mehr in der Auflösung enthalten ist. Das in Salpetersäure aufgelöste Oxydulsalz wird mit Wasser vermischt, bis es einen bestimmten Gehalt an

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 400.

Quecksilbersalz hat, was man dadurch ermittelt, daſs man es mit Kochsalz fällt und das Chlorür wiegt. Man vermischt dann ein gewisses Maaſs der Probeflüssigkeit mit Salzsäure in geringem Ueberschuſs, wodurch Chlorür gefällt wird. Dann hat man eine aus bestimmten Quantitäten Wasser und Chlorkalk gemachte Auflösung, von welcher man ein genau abgemessenes Volumen nimmt und es allmählig, unter beständigem Umrühren, zumischt, bis endlich das Chlorür sich als Chlorid aufgelöst hat, worauf man das Volumen von verbrauchter Auflösung bestimmt. Die letzten Zusätze dürfen nur tropfenweise und nicht zu rasch geschehen. Die Probe ist in 5 Minuten gemacht. Da das Gewicht des gebildeten Chlorürs bekannt ist, und dieses, um Chlorid zu werden, noch einmal so viel Chlor aufnimmt als es schon enthielt, so ist es leicht zu bestimmen, wie viel Chlor in dem angewandten Volumen Chlorkalklösung enthalten war, wonach der Chlorgehalt in dem trocknen Salz bestimmt wird.

Zu demselben Endzweck haben Henry und Plisson *) vorgeschlagen, die Quantität von Stickgas zu bestimmen, welche die im Chlorkalk enthaltene chlorige Säure aus Ammoniak, welches davon zersetzt wird, entwickelt. Allein abgesehen davon, daſs diese Methode bei der Ausführung eine Menge Vorsichtsmaaſsregeln und eine geübte Hand erfordert, so ist noch der Umstand dagegen anzuführen, daſs 1 Volumen Stickgas 3 Volumen Chlorgas entspricht, und daſs folglich jeder Fehler in dem angegebenen Stickgasgehalt einen 3 mal gröſseren Fehler im Chlorgehalt macht.

*) Journ. de Pharm. XVII. 569.

Duflos *) schlägt vor, in die wäſsrige Auflösung einer bestimmten Quantität Chlorkalk eine mit Schwefligsäuregas gesättigte Auflösung von 1 Theil Chlorbarium in 9 Theile Wassers zu gieſsen, bis die Chlorflüssigkeit schwach nach schwefliger Säure riecht, und den schwefelsauren Baryt abzufiltriren und zu wiegen, dessen Gewicht in runden Zahlen sich zu dem des Chlors verhält wie 10:3. Will man die nachherige Wägung des Barytsalzes vermeiden, so tropft man die Chlorkalklösung in ein bestimmtes Maaſs der schwefligsauren Chlorbariumlösung, so lange als noch ein Niederschlag erfolgt, und bestimmt nach dem verbrauchten Volumen der Lösung, wie viel Chlorkalk dazu erforderlich war; dann ist die Quantität des schwefelsauren Baryts durch den Gehalt an Chlorbarium bekannt, zu dessen Verwandlung in schwefelsauren Baryt die schweflige Säure mehr als hinreichend ist. Gyps wird dabei nicht gefällt, weil er von der frei werdenden Salzsäure in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

Bittersalz, dessen Prüfung auf Glaubersalz.

Liebig **) hat eine leichte und wohlfeile Art angegeben, die schwefelsaure Talkerde auf einen Gehalt an schwefelsaurem Natron zu prüfen. Man löst das Salz in Wasser, fällt mit einer Auflösung von Schwefelbarium, welches schwefelsauren Baryt und Schwefelmagnesium abscheidet, und sättigt die übrigbleibende Flüssigkeit mit Schwefelsäure. Dadurch wird das Schwefelbarium zersetzt, und war Natron im Salz enthalten, so bekommt man nach dem Abdampfen schwefelsaures Natron.

b) Metalloxydsalze.

Pearsall ***) hat eine Untersuchung über die

*) N. Jahrb. der Ch. und Ph. 1831. III. 349.

**) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXV. 119.

***) Journ. of the Royal Institution, II. 49.

rothe Farbe der Mangansalze angestellt, die er von der Gegenwart von Mangansäure ableitet. Er ist der Meinung, man wisse nicht mit Sicherheit, dafs das Mangan mehr Oxyde als das Oxydul und die Mangansäure habe, und die zwischenliegenden Stufen würden durch Säuren in Oxydulsalz und Mangansäure zersetzt. Er machte daher diese rothen Salze durch Zusatz von Mangansäure nach, und hält es für einen Beweis der Richtigkeit seiner Ansicht, dafs die rothe Farbe dieser Salze von reducirenden Stoffen zerstört werde, und dafs sie Indigo und Pflanzenfarben bleichen. Rothe Farbe der Mangansalze.

Pearsall scheint gar nicht gewufst zu haben, dafs es rothe Mangansalze gibt, die durch Schwefelwasserstoff oder andere reducirende Stoffe ihre Farbe durchaus nicht verlieren (Jahresbericht 1832, p. 186.); auf diese pafst also seine Erklärung nicht, und er scheint nur solche gekannt zu haben, die durch Einmischung einer höheren Oxydation von Mangan roth sind, ohne zu wissen, dafs es rothe Manganoxydsalze gibt, wie z. B. Manganoxyd-Alaun; wenn aber eines dieser Salze, als Manganoxydsalz, roth sein kann, so zerfällt seine ganze Erklärung, und es ist klar, dafs Mangansalze roth sein können, theils ohne etwas anderes zu enthalten als Oxydul, in Folge isomerischer Verhältnisse, theils weil sie Manganoxydsalze sind, und endlich theils auch durch Einmischung von Mangansäure.

Brandes*) hat das Manganchlorür untersucht. Im krystallisirten Salz fand er 37,23 pro C. Wasser, was der Formel $Mg\,Cl + 4\dot{H}$ entspricht. Bei $+37^{\circ},5$ schmilzt es zu einer zähen Masse, und bei $+88^{\circ}$ ist es völlig liquid; bei $+106^{\circ}$ geht das Wasser Manganchlorür.

*) Poggend. Annal. XXII. 255.

mit Kochen daraus weg. Wird das Salz lange an der Luft + 100° ausgesetzt, so gehen 3 At. Wasser fort, und das zurückbleibende enthält 12,34 pro C. oder 1 At. Wasser. In feuchter Luft zerfliefst das Manganchlorür. Eine bei + 10° gesättigte Lösung enthält 0,383 ihres Gewichts wasserfreies Chlorür. Bei + 31° enthält sie 0,4616, bei + 62°,5 enthält sie 0,55, aber durch höhere Temperaturen darüber wird das Lösungsvermögen nicht bemerkenswerth erhöht, es nimmt sogar etwas ab. Das krystallisirte Salz löst sich in Alkohol, welcher, im Kochen gesättigt, grün wird, aber beim Erkalten ein farbloses Salz, mit dem ursprünglichen Wassergehalt, nämlich 4 Atomen, absetzt. Eine gesättigte Lösung des wasserhaltigen Salzes in 75 pro C. Alkohol enthält bei + 10° 0,363 seines Gewichts wasserhaltiges Salz. Eine im Kochen gesättigte Lösung enthält 0,577. Bei + 12° löst wasserfreier Alkohol sein halbes Gewicht wasserfreies Chlorür auf, und bei höherer Temperatur ändert sich dieses Verhältnifs so wenig, dafs eine im Kochen gesättigte Lösung nur 0,362 ihres Gewichts Salz enthält. Aber beim Erkalten krystallisirt eine Verbindung von Salz mit Alkohol, welche Krystallisation erst nach einigen Wochen beendigt ist. Durch Abdampfung des Alkohols wird noch mehr erhalten. Diese Auflösungen sind grün, das krystallisirte Salz aber farblos, und enthält 0,4333 Alkohol, was 1 At. Salz und 1 At. Alkohol entspricht. In Aether und Terpenthinöl ist das Chlorür unlöslich.

Schwefelsaures Manganoxydul. Kühn *) hat zu den von Brandes untersuchten Verbindungen des schwefelsauren Manganoxyduls mit Wasser (Jahresb. 1832, p. 184.) noch das

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 239.

fehlende Verhältniſs von 1 At. Salz mit 1 At. Wasser hinzugefügt, wenn anders seine Angaben Vertrauen verdienen. Er fand nämlich, daſs, wenn eine stark saure Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul in der Wärme concentrirt wurde, sich ein blaſs rothgelbes Pulver absetzte, welches in kaltem Wasser schwer, leichter in kochendem löslich war. Nach Kühn's eignem Versuch enthielt dieses Salz 15,2 p. C. Wasser, was $1\frac{1}{2}$ Atomen entsprechen würde; dieſs gründe sich aber, sagt er, darauf, daſs das Salz nur zwischen Löschpapier ausgepreſst war. Einer seiner Eleven bekam, bei Wiederholung der Analyse nur 1 pro C. zu viel Wasser. (Vergl. Jahresber. 1832, p. 184. Note. W.)

Unter gleichen Umständen erhielt Kühn schwefelsaures Eisenoxydul mit 3 At. Krystallwasser. Als eine sehr saure Auflösung dieses Salzes concentrirt wurde, setzte sich eine harte, weiſse Salzkruste ab, ohne krystallinische Textur im Bruch. Dieses Salz löst sich in kaltem Wasser sehr langsam, zerfällt zu Pulver und wird erst beim Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Kochen einigermaaſsen schnell aufgenommen. Bei der Analyse wurden 26,7 pro C. Wasser gefunden, oder 3 Atome. Schwefelsaures Eisenoxydul.

Liebig und Wöhler *) erhielten auf folgende Weise ein krystallisirtes titansaures Eisenoxyd: Feingeriebenes natürliches Titaneisen wurde mit seinem mehrfachen Gewichte Chlorcalcium gemengt und damit in starker Glühhitze geschmolzen. Zwischen den Fugen des Tiegels und Deckels ging gasförmiges Eisenchlorid weg, welches daselbst ein krystallinisches Sublimat von Eisenoxyd absetzte. Die geschmolzene Masse wurde zuerst mit Wasser ausgezogen, wel- Titansaures Eisenoxyd.

*) Poggend. Annal. XXI. 578.

ches Eisenchlorür und Chlorcalcium auflöste, und darauf mit concentrirter Salzsäure, welche titansauren Kalk und unzersetztes Titaneisen auflöste, und eine bedeutende Menge dunkel stahlblauer, stark glänzender, sehr dünner Krystallnadeln, öfters von mehr als einer Linie Länge, hinterliefs. Sie waren nicht magnetisch, und wurden weder durch Glühen in Sauerstoffgas, noch in Chlorgas verändert, Eben so wenig wurden sie von kochender concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure angegriffen. Von schmelzendem, zweifach schwefelsaurem Kali wurden sie, ohne Entwickelung von schwefliger Säure, aufgelöst, und in dem Salz fanden sich nachher Titansäure und Eisenoxyd, die also die Bestandtheile dieser Krystalle waren. In welchem Verhältnifs, wurde nicht ausgemittelt. Als dem oben erwähnten Gemenge von Titaneisen und Chlorcalcium Kohlenpulver zugesetzt wurde, so wurde das Eisen reducirt, welches alsdann unter Wasserstoffgas-Entwickelung von Salzsäure aufgelöst wurde, und dabei ein krystallinisches Pulver von rutilartiger Titansäure zurückliefs.

Berlinerblau. Gay-Lussac *) hat einige Resultate von Versuchen über Berlinerblau mitgetheilt, des Inhalts, dafs dieses Eisensalz, selbst in seiner reinsten Form, Cyankalium enthalte, welches sich nicht auswaschen lasse, und dafs das Berlinerblau durch fortgesetztes Waschen von Wasser, besonders warmem, in der Art zersetzt werde, dafs sich das Eisen mit dessen Sauerstoff zu Eisenoxyd, und das Cyan mit dessen Wasserstoff verbinde. Das Waschwasser färbe sich dabei gelb, fälle aus Eisenoxydsalzen Berlinerblau, und hinterlasse zuletzt nur Eisenoxyd auf dem Filtrum.

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 73.

trum. Er fand, daſs Berlinerblau, bei Ueberschuſs von Eisenoxydsalz gebildet, 2, und bei Ueberschuſs von Cyaneisenkalium gebildet, fast 9 pro C. Cyankalium enthalte. In dem weiſsen Niederschlag, der durch Fällung eines Eisenoxydulsalzes mit Cyaneisenkalium entsteht, fand er auf 2 At. Kalium 7 At. Eisen und 9 At. Cyan. Er fand, daſs das Blauwerden desselben in der Luft darin bestehe, daſs sich Kalium zu Kali oxydirt und in der Flüssigkeit, die davon alkalisch wird, auflöst, während sich sein Cyan mit dem Eisencyanür zu Berlinerblau verbindet. Ferner fand er, daſs Cyaneisenblei, so wie die entsprechenden Salze von Silber und Kupfer, Cyankalium mit sich niederschlagen; das erstgenannte aber am wenigsten, wiewohl in hinreichender Menge, um die von mir angegebene Bereitungsmethode der eisenhaltigen Blausäure, mittelst Cyaneisenblei und Schwefelwasserstoff, als unbrauchbar zur Erhaltung eines reinen Products zu machen.

Die zahlreichen Versuche, die ich selbst über mehrere dieser Verbindungen angestellt habe *), wobei sich keine Resultate der eben erwähnten Art zeigten, veranlaſsten mich zu einer Wiederholung von Gay-Lussac's Versuchen. Das Resultat meiner neueren Versuche, dessen Abweichung von dem Gay-Lussac's ich nicht erklären kann, ist in der Kürze folgendes: Berlinerblau, welches aus einer Auflösung von Eisenchlorid, ohne vollständige Zersetzung derselben, gefällt wird, enthält, auch nach gelinder Digestion des Niederschlags mit der Flüssigkeit, Cyaneisenkalium. Dieses wird beim Auswaschen nur sehr langsam weggeführt; das Waschwasser färbt sich beim Hindurchgehen gelb, dadurch,

*) Kongl. Vetensk. Acad. Handl. 1819. p. 242.

dafs sich das gefällte Kalium-Doppelsalz oxydirt, sich auf Kosten der atmosphärischen Luft im Wasser etwas Eisenoxyd bildet, und das Wasser rothes Cyaneisenkalium, $3KCy + FeCy^3$, auflöst; das Waschwasser trübt nicht Eisenoxydsalze, aber von Oxydulsalzen wird es sogleich blau. Setzt man das Auswaschen lange genug fort, so wird das Kaliumsalz ausgezogen, das Berlinerblau bleibt mit seinem ursprünglichen Aussehen zurück, und in seiner Asche findet man alsdann kein kohlensaures Kali. Berlinerblau, unaufhörlich drei Wochen lang ausgewaschen, wurde nicht in Eisenoxyd verwandelt, wiewohl unterdessen sein 16,000 faches Gewicht Wassers hindurchgegangen war. Frisch gefälltes Berlinerblau, mit seinem 10,000 fachen Gewicht Wassers angerührt, und drei Wochen lang einer zwischen $+40°$ und $80°$ variirenden Temperatur ausgesetzt, wurde nicht in Eisenoxyd verwandelt. Wasser allein zersetzt also das Berlinerblau nicht; wird es aber in feuchtem Zustand lange dem unmittelbaren Zutritt der Luft ausgesetzt, so beginnt eine Zersetzung darin, wobei sich zugleich die gewöhnlichen braunen Producte von der Zersetzung des Cyans in Wasser bilden.

Cyaneisenblei läfst sich ohne grofse Schwierigkeit vollständig vom Cyaneisenkalium auswaschen. Die alkalische Reaction, welche die Asche des verbrannten Salzes auf geröthetem Lackmuspapier hervorbringt, gehört dem Bleioxyd an, und theilt sich nicht dem Wasser mit, womit man die Asche kocht.

Der mit Cyaneisenkalium in Eisenoxydulsalzen hervorgebrachte weifse Niederschlag wird in der Luft blau, ohne dafs die Flüssigkeit alkalisch wird, und mischt man zu frisch gefälltem Berlinerblau die geringste Menge kaustisches Kali, und schüttelt sie

zusammen, so findet man das Alkali bald gesättigt und in Cyaneisenkalium verwandelt.

In Betreff der Gegenwart des Cyankaliums im Berlinerblau, so war die Ursache davon bis jetzt nicht zu erklären. Diese Erklärung geht aber nun ganz natürlich aus Versuchen von Mosander hervor, die mir derselbe privatim mitgetheilt hat, und zufolge welchen das Cyaneisenkalium die Salze verschiedener Oxyde in der Art niederschlägt, dafs wirkliche dreifache Salze gebildet werden. Mosander hat die Salze untersucht, die durch Cyaneisenkalium aus Lösungen von Baryt-, Kalk- und Talkerde-Salzen gefällt werden. Sie enthalten, wie z. B. das Kalksalz, $\text{FeCy} + \text{CaCy} + \text{KCy}$, ein Atom von jedem Cyanür. Das Bariumsalz enthält dabei 2 At. Wasser, welches die anderen nicht enthalten. Ihre Zusammensetzung kann auf zweierlei Weise betrachtet werden: entweder so, dafs 1 Atom Cyankalium von 1 Atom eines anderen Cyanürs ersetzt ist, z. B.



$= \text{FeCy} + \left\{\begin{matrix}\text{BaCy}\\ \text{KCy}\end{matrix}\right.$, oder als Verbindungen von 1 At.

Cyaneisenkalium mit 1 At. des andern Doppel-Cyanürs, nach der Formel: $(\text{FeCy} + 2\text{KCy}) + (\text{FeCy} + 2\text{MgCy})$. Nach Mosander's Erfahrung fehlt indessen mehreren Metallsalzen die Eigenschaft, solche Trippelsalze zu bilden. Indem ich versuchte, diefs auf das Berlinerblau anzuwenden, fand ich, dafs sich Berlinerblau und Cyaneisenkalium in zwei, wenn nicht in 3 Verhältnissen verbinden können, von denen das eine in Wasser unlöslich, und eines oder zwei mit schön dunkelblauer Farbe darin löslich sind, ohne dafs dieses, nach dem Eintrocknen, wobei es eine trockne, dunkelblaue, gesprungene Masse bildet, die Löslichkeit verliert. Die damit angestellten analytischen Versuche gaben mir keine

so genaue Resultate, als ich wünschte; denn es war äufserst schwer, diese Körper richtig von einander zu scheiden, und auf ihre Auflösung schien die Luft Einflufs zu haben und darin rothes Cyaneisenkalium zu bilden. Die Verhältnisse, denen sich meine Versuche näherten, waren 1 At. Cyaneisenkalium und 1 Atom Berlinerblau, mit $1\frac{1}{2}$ oder mit 2 Atomen Wasser. Das letztere ist die unlösliche Verbindung, die sich mit Berlinerblau niederschlägt und die Ursache seines variirenden Gehalts an Cyankalium ist. Als dieses Berlinerblau verbrannt wurde, erhielt ich auf 100 Theile Eisenoxyd eine Quantität Kali, die 23,515 Th. Chlorkalium gab.

Zinkoxydsalze.

Schindler *) hat seine Untersuchungen über die Zink-Verbindungen fortgesetzt (Jahresb. 1832, p. 127. und 177.). Ein *basisches Chlorzink* wird erhalten, wenn das neutrale Salz mit Zinkoxyd gekocht und kochendheifs filtrirt wird, worauf es beim Erkalten niederfällt. Auch erhält man es durch unvollständige Ausfällung mit Ammoniak. Nach der Lösung in kochendem Wasser und Wiederabsetzen ist es ein krystallinisches, perlmutterglänzendes Pulver. Es besteht aus $ZnCl + 3\dot{Zn} + 2\dot{\bar{H}}$.

Ein anderes, basischeres Salz soll erhalten werden, wenn eine abgedampfte Lösung von Chlorzink eine gewisse Portion Salzsäure verloren hat, und die zurückbleibende syrupdicke Flüssigkeit mit Wasser vermischt wird, wobei jenes Salz gefällt wird, und in der Flüssigkeit ein basisches Salz aufgelöst bleibt, welches er jedoch nicht untersucht hat. Das gefällte ist $ZnCl + 9\dot{Zn} + 3\dot{\bar{H}}$. — Mit Chlorkalium

*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXVI. 43.

und Chlorammonium bildet das Zink Doppelsalze, die am besten aus einer concentrirten Lösung, die freie Salzsäure enthält, anschiefsen. Sie bestehen aus 1 Atom von jedem Salz mit 1 Atom Wasser, und zerfliefsen in der Luft. Chlornatrium gab nicht bestimmt ein Doppelsalz. Es wurde ein Salz in sechsseitigen Blättern erhalten, welches bei Wiederauflösung und Abdampfung Krystalle von Kochsalz gab. War diefs vielleicht wasserhaltiges Kochsalz, welches sonst erst bei niedriger Temperatur in sechsseitigen Blättern anschiefst?

Im krystallisirten *salpetersauren Zinkoxyd* fand er 39,9 pro C. Wasser, entsprechend 7 Atomen. Diese Säure bildet zwei basische Salze; keines aber entsteht durch Digestion des neutralen Salzes mit Zinkoxyd. Schmilzt man salpetersaures Zinkoxyd, so geht viel Salpetersäure weg, und man erhält ein klares Liquidum, welches beim Erkalten erstarrt. Es scheint ein basisches Salz zu sein; es wurde nicht analysirt. Mit Wasser behandelt, läfst es ein weifses Pulver ungelöst, welches gelb wird, wenn die Schmelzhitze zu weit ging. Wird dasselbe mit einer Lösung von neutralem Salz digerirt, so quillt es auf und wird schneeweifs. Es ist ein basisches Salz $= \dot{Z}n^4 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} + 2\dot{\bar{H}}$. Das gelbe Pulver ist ein noch basischeres Salz $= \dot{Z}n^8 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} + 2\dot{\bar{H}}$. Wie die relativen Quantitäten von Wasser und Säure bestimmt wurden, ist nicht angegeben. Dafs diefs scharf geschehen sei, ist hier eine Hauptsache, aber eine schwere Aufgabe.

Beim *kohlensauren Zinkoxyd* gibt Schindler an, dafs zweifach kohlensaure Salze aus einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd ein kohlensaures Zinkoxyd niederschlagen, welches nach

dem Glühen nur 63 pro C. Oxyd hinterläfst, und folglich das neutrale Salz sein mufs *). Auch fand er Boussingault's Angabe bestätigt, dafs Anderthalb kohlensaures Natron ein basisches kohlensaures Zinkoxyd niederschlägt, welches 67,4 Zinkoxyd, 18,0 Kohlensäure und 14,6 Wasser enthält, $= \dot{Zn}^2 \ddot{C} + 2\dot{H}$. Es ist längst bekannt, dafs man bei Ausfällung des Zinkoxyds mit kohlensaurem Alkali einen Niederschlag von anomaler Zusammensetzung bekommt, in welchem sich die Kohlensäure-Atome zu den Zinkoxyd-Atomen verhalten wie 3:8, und von welchem ich schon vor längerer Zeit zu zeigen suchte, dafs er eine Verbindung von 3 Atomen des eben angeführten basischen Salzes mit 1 At. Zinkoxydhydrat und Krystallwasser sein dürfte. Schindler findet es viel wahrscheinlicher, dafs er aus 1 At. $\frac{1}{4}$ kohlensaurem und 1 Atom $\frac{1}{8}$ kohlensaurem Zinkoxyd bestehe, welche beide, nach seinen Versuchen, erhalten werden, wenn man die entsprechenden basischen schwefelsauren Salze mit kohlensaurem Kali zersetzt; diese basischen Salze sind dann $\dot{Zn}^4 \ddot{C} + 2\dot{H}$ und $\dot{Zn}^8 \ddot{C} + 2\dot{H}$. Diefs ist offenbar verrechnet, und müfste $\dot{Zn}^4 \ddot{C} + 2\dot{Zn}^2 \ddot{C}$ sein, um 3 At. Kohlensäure und 8 At. Zinkoxyd zu bekommen. Was die gröfsere Wahrscheinlichkeit betrifft, so beruht diefs auf individueller Ansicht, vielleicht auch etwas auf der

*) Ich habe diesen Versuch nachgemacht; mein Niederschlag hinterliefs 73 pro C. Zinkoxyd, in welchem sich eine Spur Schwefelsäure fand, da nicht der ganze Gehalt an schwefelsaurem Zinkoxyd zersetzt worden war. Jedoch wurde die Auflösung des geglühten Oxyds in Salzsäure durch Chlorbarium nur schwach getrübt, nicht einmal undurchsichtig, zum Beweis, dafs nicht ein gröfserer Gehalt an Schwefelsäure die Abweichung bedingte.

Richtigkeit der Zusammensetzung der erwähnten basischen schwefelsauren Salze.

Ferner untersuchte er mehrere basische Zinkoxyd-Doppelsalze mit Kali oder Ammoniak, welche, nach ihm, Kohlensäure und Schwefelsäure bilden; es wurden aber keine so bestimmte Resultate erhalten, dafs sie hier anzuführen wären. — Er löste Zink, in Berührung mit Eisen gebracht, in kaustischer Kalilauge auf; es bildete sich dabei ein Niederschlag, der 2½ Gran wog; er analysirte ihn und fand ihn zusammengesetzt aus 1 Atom kieselsaurem Kali, 4 At. kieselsaurem Zinkoxyd und 4 At. Wasser. Wie man bei einer so geringen Menge die relativen Atomzahlen so scharf bestimmen könne, hat Schindler nicht gesagt; eben so wenig hielt er für nöthig, den Sättigungsgrad des kieselsauren Salzes anzugeben.

Im oxalsauren Zinkoxyd fand er 19 pro Cent = 2 Atome Wasser; in dem basischen phosphorsauren $=\dot{\mathrm{Zn}}^{3}\overset{\therefore\cdot}{\mathrm{P}}$, ebenfalls 2 Atome oder 8 pro C. Wasser. Im essigsauren Zinkoxyd fand er 22,5 p. C. oder 3 Atome Wasser. In der Wärme krystallisirt, soll es nur 1 Atom enthalten. Er glaubt gefunden zu haben, dafs es eine Verbindung von 1 At. Zinkcyanür, 1 At. Zinkoxyd und 1 At. Wasser gibt, die erhalten werde, wenn man sehr verdünnte Lösungen von schwefelsaurem Zinkoxyd und Cyankalium mit einander vermischt. — Endlich hat er gefunden, dafs die Substanz, welche das Zinkoxyd gelb färbt, nicht Uran ist (vergl. Jahresb. 1832, p. 126.); was es aber ist, konnte nicht ermittelt werden.

Bei dieser Arbeit kann die Bemerkung gemacht werden, dafs auf die Bereitung der analysirten Salze nicht Kritik genug verwendet zu sein scheint, um Verbindungen von Gemengen zu unterscheiden, z. B.

nicht auf gleichzeitige Fällung von basischem Salz mit Oxydhydrat, Zersetzung durch die Kohlensäure der Luft beim Auswaschen u. dgl.; ferner, dafs bei den schwierigeren Analysen die Methode nicht angegeben ist. Arbeiten über die Zusammensetzung basischer Salze sind verdienstlich, sie erfordern aber mehr Gründlichkeit und weit gröfsere Beurtheilung als viele Arbeiten, die für die Wissenschaft von gröfserer Wichtigkeit scheinen können. Fängt man einmal an, sie auf die leichte Art zu behandeln, wie sie Kühn, Schindler u. a. einzuführen angefangen haben, so kann die Wissenschaft bald mit einer Menge falscher Angaben überhäuft werden, deren Unrichtigkeit erst spät entdeckt wird, da sie im Allgemeinen nicht Interesse genug haben, um mit all dem Verlust von Zeit, wie ihn eine volle Genauigkeit verlangt, wiederholt zu werden.

Jodblei. Lassaigne *) hat die Löslichkeit des Jodblei's untersucht. Bei +20° enthält eine gesättigte Lösung 0,0017, bei +27° 0,002, und bei +100° 0,0039.

Basisches chromsaures Bleioxyd. Wöhler und Liebig **) haben eine Methode angegeben, um auf trocknem Wege basisches chromsaures Bleioxyd von so lebhaft rother Farbe darzustellen, dafs es als Malerfarbe den Zinnober ersetzen kann. In dieser Absicht trägt man ein ganz reines neutrales chromsaures Bleioxyd nach und nach in, bei schwacher Glühhitze schmelzenden, reinen Salpeter. Es verbindet sich alsdann ein Theil der Chromsäure mit dem Kali und treibt die Salpetersäure unter Aufbrausen aus. Die Masse wird schwarz, da das gebildete basische Salz bei dieser Tempera-

---

*) Journ. de Ch. med. VII. 364.

**) Poggend. Annalen, XXI. 580.

tur schwarz ist. Noch ehe aller Salpeter zersetzt ist, unterbricht man die Operation, läfst das gebildete basische Salz sich zu Boden setzen, giefst die geschmolzene Salzmasse ab, läfst den Rückstand erkalten, und laugt ihn mit schnell erneuerten Portionen Wasser aus. Für die Höhe der Farbe ist es von Wichtigkeit, 1) dafs die Hitze beim Schmelzen nicht zu stark werde, wodurch die Farbe einen Stich ins Bräunliche bekommt; 2) dafs die Salzlösung so schnell wie möglich von der Farbe abgegossen werde; was ganz leicht ist, da das Pulver sich sehr rasch absetzt. Durch zu lange Berührung derselben mit der Lauge bekommt es einen Stich ins Gelbe. Richtig bereitet, hat es eine prächtig zinnoberrothe Farbe.

Nach Liebig *) erhält man chromsaures Bleioxyd am schönsten und wohlfeilsten, wenn man feuchtes schwefelsaures Bleioxyd mit einer kalten Auflösung von chromsaurem Kali übergiefst und wohl umrührt. Das schwefelsaure Bleioxyd ist oft in den Färbereien in Menge zu haben, wo es gewöhnlich als nicht weiter anwendbar weggeworfen wird. Chromgelb.

Matteuci **) hat gezeigt, dafs wasserhaltiges essigsaures Bleioxyd bei +57°,5 schmilzt, bei ungefähr 100° ins Kochen geräth, und zuletzt wasserfreies neutrales Salz zurückläfst. Bei +280° schmilzt das wasserfreie Salz, geräth ins Kochen, und wird dann erst bei +525° fest, wo es eine schmutzig weifse Masse hinterläfst, die $Pb^3\bar{A}$ ist. Diese Angaben können unmöglich richtig sein. So oft man versucht, Bleizucker in der Wärme wasserfrei zu machen, so riecht das ganze Zimmer nach Essigsaures Bleioxyd.

*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXV. 258.

**) Journ. de Ch. med. VII. 419.

Essigsäure; aus dem wasserfreien Salz geht keine Essigsäure fort, ohne dafs Blei reducirt und wasserhaltige Essigsäure gebildet wird, und sollte wohl die Säure des basischen Salzes bei einer so hohen Temperatur wie +500 unzersetzt bleiben?

Kühn *) hat sich vorgesetzt zu beweisen, dafs ich bei meiner Analyse des basischen essigsauren Bleioxyds einen Fehler gemacht habe, und dafs darin 1 At. Säure nicht, wie ich gefunden hatte, 3 Atome, sondern 2 At. Basis aufnehme. Kühn's Analyse wurde also angestellt: 5 Th. Bleizucker und 7 Th. Bleiglätte wurden mit 48 Th. Wasser geschüttelt und eine Stunde lang stehen gelassen. Es war nun ein steifer Brei entstanden, der mit mehr Wasser angerührt und von dem ungelösten Oxyd abgegossen wurde; letzteres betrug 4,04 Th., es waren also 2,96 aufgelöst. Die Rechnung ist leicht. Ich sollte doch wohl mit Recht verlangen können, dafs derjenige, welcher mich widerlegen will, diefs mit Versuchen thue, die mindestens eben so gut angestellt sind, als die meinigen. Ich habe meine Versuche hinlänglich genau beschrieben **), bei Vergleichung derselben mit Kühn's Arbeit kann man leicht einsehen, dafs ich von so liederlichen Analysen, wie diese, nicht widerlegt werde. Ueberdiefs hat Liebig gezeigt, dafs selbst nach Kühn's Methode, wenn man sie mit Genauigkeit anwendet, ein mit meiner Analyse übereinstimmendes Resultat erhalten wird ***).

Quecksilberbromür.

In Betreff einiger Doppelsalze von Quecksilber-

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. I. 236.

**) Annales de Chimie, XCIV. 297.

***) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXV. 124.

bromür, die ich der Ordnung wegen hier anführe, verweise ich auf Bromstrontium, p. 136.

Jodquecksilber.

Berthemot *) gibt als die beste Bereitungsweise der beiden Verbindungen des Quecksilbers mit Jod an, dafs man die Bestandtheile in richtigem Verhältnifs abwägen und zusammenreiben soll, während man die Masse mit starkem Alkohol gelinde feucht erhält, welcher, indem er beständig neues Jod auflöst, die Vereinigung des freien Quecksilbers mit Jod veranlafst. Besonders bei der Bereitung des Jodids darf man den Alkohol nur sparsam anwenden, wenn man den, zufolge der Erhitzung der Masse, entstehenden Verlust an Jod vermeiden will. Saladin **) hat gezeigt, dafs das Jodid sowohl in Wasser, als Alkohol und Aether löslich ist. Wasser nimmt 0,0039, Alkohol 0,0027, und Aether 0,0013 auf. Beim Verdunsten setzt es sich in rothen Punkten ab, die sich unter dem Microscop als rhomboïdale Tafeln zeigen.

Quecksilbercyanid.

Liebig ***) gibt an, dafs wenn Berlinerblau mit Quecksilberoxyd gekocht, die gelbe Auflösung abfiltrirt und eingetrocknet, und der Rückstand wieder in Wasser gelöst wird, man alsdann aus dieser Auflösung vollkommen farblose Krystalle erhält, ohne dafs man weder mit Quecksilber zu kochen, noch mit Blausäure zu neutralisiren braucht. Diese Angabe würde inzwischen voraussetzen, dafs man überschüssiges Berlinerblau angewandt habe, indem sonst nicht einzusehen ist, wie das Eintrocknen zur Abscheidung von, mit dem Cyanid verbundenen, Quecksilberoxyd beitragen kann.

---

*) Journal de Pharm. XVII. 456.

**) Journal de Ch. med. VII. 530.

***) Geiger's Magazin, XXXIII. 41.

Kühn *) gibt an, daſs wenn man die wäſsrige Auflösung von einem Atomgewicht Quecksilbercyanid längere Zeit mit Quecksilberoxyd kocht, das Gewicht von 3 Atomen Oxyd aufgelöst wird, so daſs das basische Salz aus $\mathrm{Hg\,Cy} + 3\dot{\mathrm{Hg}}$ besteht.

Cyanquecksilber mit Bromüren.

Die doppelten Haloïdsalze sind mit einer neuen Klasse bereichert worden, nämlich mit Verbindungen von Cyanquecksilber mit verschiedenen Bromüren. Sie sind von Berthemot **) beschrieben. Man erhält sie durch bloſse Vermischung der Lösungen und Abdampfen zur Krystallisation. *Cyanquecksilber - Bromkalium* ist in kaltem Wasser schwerlöslich, so daſs es beim Vermischen der Salzlösungen niederfällt. Krystallisirt aus einer in der Wärme gesättigten Auflösung in groſsen, dünnen, perlmutterglänzenden Schuppen. Etwas löslich in Alkohol. Von Salpetersäure zersetzbar in salpetersaures Kali, Quecksilberbromid und Cyanwasserstoffsäure. Mit den löslichen Salzen der vegetabilischen Salzbasen werden schwerlösliche Verbindungen ihres bromwasserstoffsauren Salzes mit Quecksilbercyanid gefällt. Das Kaliumsalz besteht aus $\mathrm{K\,Br} + 2\,\mathrm{Hg\,Cy} + 4\,\dot{\mathrm{H}}$. Das *Natriumsalz* ist leichtlöslich, krystallisirt in langen, dünnen, silberweiſsen Nadeln, die in der Luft unklar werden; in Alkohol leicht löslich. Besteht aus $\mathrm{Na\,Br} + 2\,\mathrm{Hg\,Cy} + 3\,\dot{\mathrm{H}}$. Das *Bariumsalz* krystallisirt in dünnen, rechtwinkligen Blättern, sowohl in Wasser als Alkohol löslich. Ist $\mathrm{Ba\,Br} + 2\,\mathrm{Hg\,Cy} + 6\,\dot{\mathrm{H}}$. Das *Strontiumsalz* krystallisirt in rhomboïdalen Blättern, in Alkohol und Wasser löslich, in der Luft mit Beibehaltung der Form

*) N. Jahrb. der Ch. u. Phys. 1831. I. 240.

**) Poggend. Annal. XXII. 620.

verwitternd. Hat gleiche Zusammensetzungsformel und Wasseratome wie das Bariumsalz. Das *Cinchoninsalz* ist in Wasser und Alkohol schwerlöslich, schmilzt unter $+100^{\circ}$, und sieht nachher wie ein gelber Firnifs aus. Schmeckt zugleich nach Cinchonin- und nach Quecksilber-Salz, und besteht aus 1 At. bromwasserstoffsaurem Cinchonin und 2 At. Quecksilbercyanid.

Quecksilbercyanid mit Jodkalium.

Apjohn *) hat ein analoges Doppelsalz mit Jodkalium hervorgebracht. In kaltem Wasser schwerlöslich, leichter löslich in kochendem. Es krystallisirt in perlglänzenden, feinen, vierseitigen Prismen, wird nicht von Alkali zersetzt, Salzsäure aber bildet damit Chlorkalium, Blausäure und Quecksilberjodid. Es ist KI+2HgCy.

Basisches schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Phillips **) hat eine Analyse des basischen schwefelsauren Quecksilberoxyds versucht, worin er fand 12,6 Schwefelsäure und 86,9 Quecksilberoxyd (0,5 Verlust). Hieraus schliefst er, dafs dieses Salz aus 3 At. Schwefelsäure und 8 At. ***) Quecksilberoxyd besteht. Merkwürdigerweise versuchte er nicht, vor Aufstellung einer so wenig wahrscheinlichen Zusammensetzungsformel, sein basisches Salz so lange zu waschen, bis alle saure Reaction im Waschwasser verschwunden war. Sein basisches Salz wurde dadurch erhalten, dafs er 200 Gran schwefelsaures Quecksilberoxyd mit ungefähr ½ Quart (about a quart) kaltem Wasser anrührte; 141 Gran blieben ungelöst, von welchen die Flüssigkeit abgegossen wurde. Aus der abgegossenen Flüssigkeit

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. IX. 401.

**) A. a. O. p. 205.

***) Phillips sagt 4 Atome, nimmt aber jedes Atom gleich schwer mit 2 an.

wurden beim Erwärmen noch 8,4 Gran basisches Salz niedergeschlagen. Was in der Lösung blieb, war hauptsächlich Schwefelsäure mit ganz wenig Quecksilberoxyd. **Phillips** hat auch das kohlensaure Quecksilberoxyd untersucht, dessen Zusammensetzung er mit der von **Setterberg** in den Vetenskaps-Acad. Handlingar 1829, p. 127., angegebenen übereinstimmend fand.

Weinsaures Quecksilberoxydul-Kali. **Carbonell** und **Bravo** *) haben das weinsaure Quecksilberoxydulkali untersucht. Es wird durch Kochen von saurem weinsauren Kali mit Oxyd oder Oxydul erhalten. Im ersteren Falle entwickelt sich Kohlensäuregas, indem sich das Oxyd in Oxydul verwandelt. Läfst man die gesättigte Auflösung erkalten, so fällt weinsaures Quecksilberoxydul nieder; dampft man sie aber sogleich ab, so erhält sich die Verbindung, die nach dem Abdampfen eine gummiähnliche, zerfliefsliche Masse bildet. Sie reagirt gewöhnlich etwas alkalisch, indem vom Oxydul eine kleine Menge Weinsäure zersetzt worden ist. Die Masse hat eine grauliche Farbe, schmeckt metallisch, und soll weder durch Alkali, noch Schwefelwasserstoff oder dessen Salze zersetzt werden.

Bromplatin-Kalium und -Natrium. **Von Bonsdorff** **) hat die Doppelsalze untersucht, die das Platinbromid mit Bromkalium und Bromnatrium bildet. Die Analyse des ersteren Salzes ist schon im Jahresb. 1831, p. 126., mitgetheilt. Das Natriumsalz besteht aus $\dot{Na}Br + \ddot{Pt}Br^2 + 6\dot{H}$. Diese beiden Salze sind mit den entsprechenden Chlorsalzen isomorph.

---

*) Journal de Ch. med. VII. 161.

**) Brieflich mitgetheilt.

Bromgoldkalium.

Bei dieser Gelegenheit hat derselbe auch das Bromgoldkalium analysirt; es ist $K Br + Au Br^3 + 5\dot{H}$, oder gleich zusammengesetzt mit dem entsprechenden Chlorsalz, mit dem es isomorph ist. Wie dieses, verwittert es auch. Löst man das verwitterte Salz in wasserfreiem Alkohol auf, und verdunstet bei gelinder Wärme, so setzt sich das wasserfreie Salz in goldgelben Krystallen von derselben Farbennüance, wie das wasserhaltige Salz, ab. Sie bilden sechsseitige Prismen, die ein schiefes rhombisches Prisma, mit schieferen Winkeln als das wasserhaltige Salz, zur Basis haben.

Schwefelsaures und phosphorsaures Antimonoxyd.

B r a n d e s *) hat die Zusammensetzung des schwefelsauren und des phosphorsauren Antimonoxyds untersucht. Er vermischte neutrales schwefelsaures Antimonoxyd mit seinem doppelten Gewichte Wassers, und setzte allmählig so lange Schwefelsäure hinzu, bis Alles aufgelöst war. Aus dieser Lösung wurde dann mit Wasser ein basisches Salz gefällt, welches aus 90,72 Oxyd und 9,28 Säure, d. h. $\dddot{Sb}^3 \dddot{S}$, bestand. Als dieses Salz mit kochendem Wasser behandelt wurde, konnte der gröſste Theil der Schwefelsäure ausgezogen werden. Nach einmaligem Kochen mit Wasser behielt es nur 1 p. C. Säure. — Durch Auflösen von Antimonoxyd in überschüssiger Phosphorsäure, konnte ein krystallisirtes Salz erhalten werden, welches, nach der Analyse, neutrales Salz war, $= \dddot{Sb}^2 \overset{.....}{P}^3 + 2\dot{H}$. Bei Behandlung dieses Salzes mit kaltem Wasser wurde es mit Zurücklassung eines weiſsen Pulvers zersetzt, welches 81 Th. Oxyd und 19 Th. Säure enthielt $= \dddot{Sb}^2 \overset{.....}{P}$. Nach dem Auskochen mit Wasser ent-

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. II. 201.

hielt dieses Salz nur noch 10,312 Säure auf 89,4 Oxyd. Dies entspricht $\dot{S}b^4\dddot{P}$; da dasselbe aber nur einmal mit Wasser gekocht, und nicht mit kochendem Wasser ausgewaschen wurde, so könnte es ganz wohl ein Gemenge von Oxyd mit basischem Salz sein, indem das mit kaltem Wasser erhaltene basische Salz schon der höchste Grad von basischen phosphorsauren Salzen ist.

Tellurchlorür.

H. Rose *) hat eine niedrigere Verbindungsstufe zwischen Chlor und Tellur, als die bisher bekannte ist, entdeckt. Man erhält sie, wenn man Tellur oder auch Tellursilber ganz stark in einem schwachen Strom von Chlorgas erhitzt. Es bildet sich dabei ein violetter Dampf, der sich auf den kälteren Apparat als ein schwarzer Körper condensirt. Dieses Chlortellur raucht nicht an der Luft, und wird von Wasser in der Art zersetzt, dafs sich ein Gemenge von Telluroxyd und Tellurmetall abscheidet. Das Chlorür ist flüchtiger als das Chlorid, welches ein weifser, fester Körper ist, und kann vermittelst vorsichtig angewandter Hitze von letzterem abdestillirt werden, wenn sie, wie schwer zu vermeiden ist, zusammen gebildet werden. Dieses Chlorür besteht aus 1 At. Tellur und 1 Doppelatom Chlor, $= Te\,Cl$.

Chemische Analyse. Quantitative Scheidung von Brom u. Chlor.

Zur quantitativen Scheidung von Chlor und Brom schlägt Löwig **) vor, das trockene Gemenge von Chlorür und Bromür so lange in einem Strom von Chlorgas zu erhitzen, als mit dem Chlor noch Brom wegzugehen scheint. Die Gase werden in kaustischem Kali aufgefangen, wobei sich Chlorka-

*) Poggend. Annal. XXI. 444.

**) Geiger's Magazin, XXXIII. 10.

kalium und bromsaures und chlorsaures Kali bilden. Die Flüssigkeit wird alsdann mit Salpetersäure neutralisirt und mit salpetersaurem Silber gefällt. Es fällt dann ein Gemenge von Chlorsilber und von bromsaurem Silberoxyd nieder. Der Niederschlag wird getrocknet, und darauf bestimmt wie viel Sauerstoffgas er beim Glühen entwickelt. — In jeder Hinsicht besser ist jedoch, den ausgewaschenen, noch nassen Niederschlag in einer verkorkten Flasche mit Barytwasser zu übergiefsen und damit gelinde zu digeriren. Die Baryterde verbindet sich dann mit der Bromsäure und scheidet das Silberoxyd ab, ohne dabei das Chlorsilber zu zersetzen *). Die Lösung wird abfiltrirt, die Baryterde mit Kohlensäuregas niedergeschlagen, und der bromsaure Baryt durch Abdampfen erhalten, worauf er mit etwas Alkohol von 0,84 abgewaschen werden kann. Oder man kann auch die Baryterde mit Salpetersäure sättigen und daraus bromsaures Silberoxyd niederschlagen. Zur gehörigen Brauchbarkeit dieser Probe ist erforderlich, dafs das bromsaure Silberoxyd in Wasser völlig unlöslich sei, so dafs sich der gemengte Niederschlag ohne Verlust auswaschen läfst. Diefs habe ich nicht untersucht. Löwig scheint seine Unlöslichkeit anzunehmen.

Quantitative Scheidung von Chlor und Jod.

Es ist klar, dafs man dasselbe Verfahren zur Scheidung von Jod und Chlor anwenden kann, wenn man das von Kali aufgenommene Chlorjod, nach

*) Wird Chlorsilber mit Barytwasser digerirt, so wird es nach einiger Zeit dunkler und zuletzt roth. Sättigt man alsdann das Barytwasser mit Salpetersäure, so wird es nach einer Weile milchig. Bei Gegenwart eines andern Silbersalzes, welches vom Barytwasser zersetzt wird, findet diese, an sich unbedeutende Reaction nicht statt.

der Neutralisirung des Alkali's, mit Chlorbarium vermischt, wodurch jodsaurer Baryt gefällt wird.

Bestimmung kleiner Quantitäten Salpetersäure.

Döbereiner *) gibt folgende Methode zur Bestimmung kleiner Quantitäten Salpetersäure in einer Flüssigkeit an. Man vermischt dieselbe mit einem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, und bringt sie in eine graduirte Röhre über Quecksilber. Alsdann läfst man ein wenig Kupfer hinzu und erwärmt das Gemenge. Es bildet sich schwefelsaures Kupferoxyd und Stickoxydgas. Das Volumen des letzteren wird gemessen und daraus die Menge der Salpetersäure berechnet.

Trennung von Kali und Natron.

Serullas **) hat gezeigt, dafs die Ueberchlorsäure aus den Auflösungen von gemengten Kali- und Natronsalzen, wenn sie nicht zu verdünnt sind, überchlorsaures Kali niederschlägt, und dafs diese Eigenschaft zur Trennung der beiden Alkalien bei Analysen benutzt werden kann. Aus Chlorüren schlägt man mit überchlorsaurem Silber Chlorsilber nieder, filtrirt und verdampft zur Trockne. Alkohol zieht Natron- und Silberoxyd-Salze aus und hinterläfst das Kalisalz. Nach dem Abdampfen der Alkohol-Lösung und Zersetzen des überchlorsauren Salzes durch Erhitzen, erhält man durch Behandeln mit Wasser Chlorsilber und Chlornatrium. Dabei ist jedoch zu erinnern, dafs die Anwendung von Platinchlorid zur Trennung dieser Alkalien nicht weniger zuverlässig und bedeutend weniger kostbar ist.

Aus schwefelsauren Salzen wird die Säure mit überchlorsaurem Baryt niedergeschlagen. Durch analoge Behandlung erhält man das Natron- und Barytsalz in Alkohol gelöst, und nach Verdunstung des

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. III. 478.

**) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 297.

letzteren müssen die Salze in schwefelsaure verwandelt werden. — Wiewohl diese Methoden gewiſs nicht den schon früher gebräuchlichen vorzuziehen sind, so können doch Fälle vorkommen, wo sie besser als andere passen, und wo also die Kenntniſs derselben von Werth ist.

Trennung von Strontianerde und Baryterde.

Als eine zuverlässige und leicht anwendbare Methode, Baryterde und Strontianerde von einander zu trennen, gibt Liebig *) an, daſs man ihre gemengte Auflösung mit jodsaurem Natron niederschlagen soll, welches die Baryterde bis auf die letzte Spur als jodsaure Baryterde niederschlägt, während die jodsaure Strontianerde aufgelöst bleibt. Diese Trennungsweise hat darin vor der mit Kieselfluorwasserstoffsäure einen Vorzug, daſs dadurch nicht der zu untersuchenden Substanz ein feuerbeständiger Körper eingemischt wird, durch den Irrthümer entstehen können.

Quantitative Bestimmung kleiner Mengen von Kalk.

Döbereiner **) gibt folgende Methode an, um den Kalk quantitativ zu bestimmen, wenn bei einer Analyse die erhaltene oxalsaure Kalkerde so gering ist, daſs sie sich nicht mit Sicherheit zum Abwägen sammeln läſst: Man läſst den oxalsauren Kalk sich absetzen, spült ihn einige Mal mit Wasser ab, und spült ihn alsdann in einen kleinen Gasentwickelungsapparat, worin er mit ein wenig reinem und kohlensäurefreiem Braunsteinpulver und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure vermischt wird. Man erwärmt nun, wobei sich Kohlensäuregas entwickelt, welches man über Quecksilber auffängt, und zu dessen völliger Austreibung man zuletzt die Masse zum Kochen erhitzt. Das Gas wird

*) Geiger's und Liebig's Magaz. XXXIV. 31.

**) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. II. 100.

gemessen, die Kohlensäure absorbirt und die Menge des Absorbirten bestimmt. 1 Gran Kalkerde entwickelt, in Gestalt von oxalsaurem Kalk, eine Quantität Kohlensäuregas, welches bei 0° Temperatur und 0,76^{m} Barometerhöhe denselben Raum wie 766 Gr. Wasser einnimmt, wodurch es also möglich wird, der richtigen Quantität näher zu kommen, als auf andere Weise.

Trennung des Eisenoxyds von Eisenoxydul und einigen anderen Oxyden.

Eine Methode, Eisenoxyd und Eisenoxydul so quantitativ von einander zu trennen, dafs man sich völlig darauf verlassen könnte, wurde schon lange gewünscht. H. Rose's und Mosander's Methoden habe ich im Jahresb. 1831, pag. 158., erwähnt. Eine neuere, von mir angewandte, ist folgende: Man verbindet das Eisenoxyd-Oxydul mit Salzsäure, indem man dabei seine höhere Oxydation auf Kosten der Luft vermeidet, und digerirt die Lösung in einer verschlossenen Flasche mit einer abgewogenen Quantität pulverförmigen Silbers *), bis das Gemische farblos geworden ist. Das Eisenchlorid wird vom Silber in Chlorür verwandelt, und das Silber hat hernach, zufolge des aufgenommenen Chlors, an Gewicht zugenommen, aus dessen Quantität der Gehalt an Eisenoxyd leicht zu berechnen ist.

Ein dem Anschein nach leichteres und allgemeiner anwendbares Mittel zu diesem Endzweck ist von Fuchs **) entdeckt worden. Es besteht darin, bei Ausschlufs der Luft, das in einer Säure aufgelöste Gemische von Oxyd und Oxydul mit koh-

---

*) So wie es erhalten wird, wenn man geschmolzenes Chlorsilber unter Wasser mit Zink zersetzt, mit Salzsäure auskocht, zu Pulver reibt, mit kochendem Wasser auswäscht, trocknet und erhitzt.

**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. II. 188.

lensaurer Kalkerde oder mit Magnesia alba zu digeriren; dabei wird das Eisenoxyd niedergeschlagen, das Oxydul aber nicht, und es ist dabei gleichgültig, ob die Säure Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure ist. Am leichtesten ist der kohlensaure Kalk anzuwenden, wozu man sowohl das Pulver der reinen, natürlich vorkommenden Arten, als auch den mit kohlensaurem Alkali gefällten nehmen kann. Magnesia wendet man an, wenn das Salz ein schwefelsaures ist, um die Absetzung von Gyps zu verhindern. Der einzige Fehler, dem diese Methode unterworfen sein kann, ist die Oxydation von Oxydulsalz in der Flüssigkeit, die man natürlicherweise mit aller Sorgfalt zu verhindern hat. Das mit einer kohlensauren Erde gefällte Eisenoxyd erhält man, mit jener gemengt, in Gestalt eines schleimigen, basischen Salzes; man läſst es sich absetzen, gieſst das Klare ab, schüttet gekochtes Wasser auf, indem man das Gefäſs damit anfüllt, läſst wieder absetzen, und wiederholt dieſs noch einmal, ehe man die Masse zum Auswaschen auf das Filtrum bringt, weil sie sonst so leicht das Papier verstopft, daſs bei dem langsamen Filtriren sich das Oxydulsalz auf Kosten der Luft oxydirt und sich basisches Oxydsalz niederschlägt. — Die weiteren Abscheidungs- und Bestimmungsarten sowohl des Oxyds als Oxyduls sind die gewöhnlichen.

Dieselbe Methode kann man zur Trennung des Eisenoxyds von anderen Oxyden, die nur ein Atom Sauerstoff enthalten, anwenden, so oft nämlich diese Oxyde nicht eine groſse Neigung haben, mit der zu ihrer Auflösung angewandten Säure basische Salze zu geben. Demnach kann man mit einer kohlensauren Erde Eisenoxyd von Manganoxydul, Nickeloxyd, Kobaltoxyd und Zinkoxyd abscheiden; aber

nicht von Kupferoxyd. Basen, welche 3 At. Sauerstoff enthalten, werden, gleich dem Eisenoxyd, vom kohlensauren Kalk gefällt, z. B. Uran-, Mangan- und grünes Chromoxyd (sogenanntes Oxydul). Es ist klar, dafs wenn zugleich Arseniksäure oder Phosphorsäure vorhanden sind, diese alsdann in dem mit kohlensaurem Kalk bewirkten Niederschlag zu suchen sind.

Liebig *) hat diese Angaben wiederholt und bestätigt, mit dem Zusatz, dafs zur Trennung des Eisenoxyds von Kobalt-, Nickel- oder Manganoxydul weder Magnesia noch kohlensaurer Baryt angewendet werden können, weil jene Metalloxyde von letzteren ebenfalls gefällt werden **).

Trennung von Blei und Wismuth.

Blei von Wismuth trennen zu können, ist längst ein analytisches Desideratum gewesen. Laugier d. j. hatte angegeben (Jahresb. 1829, p. 187.), dafs das Wismuthoxyd in kohlensaurem Ammoniak löslich, und dadurch von dem Bleioxyd zu trennen sei. Bei Anwendung dieser Methode zur Trennung eines natürlichen Gemenges von Bleioxyd und Wismuthoxyd fand ich dieselbe bestätigt; allein auf Veranlassung von H. Rose's bestimmter Angabe ***), dafs Wismuthoxyd in kohlensaurem Ammoniak unlöslich sei, wiederholte ich den Versuch und fand Rose's Angabe richtig. In dem von mir in kohlensaurem Ammoniak aufgelösten Wismuthoxyd fand sich dann Phosphorsäure und Arseniksäure, deren Gegenwart die Löslichkeit in kohlensaurem Ammoniak wohl zuzuschreiben ist. Indessen hatte ich nicht Gelegenheit, das Verhalten näher zu untersuchen.

*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXV. 111.

**) Annalen der Pharmacie, I. 242.

***) Handbuch der analyt. Chemie, 2te Aufl. I. 83.

Elsner *) hat nun eine andere Methode angegeben, die darin besteht, dafs man das Metallgemische in Salpetersäure auflöst, und der Auflösung so lange chromsaures Kali hinzufügt, als noch ein Niederschlag entsteht. Das Blei wird als chromsaures niedergeschlagen und das Wismuthsalz bleibt aufgelöst. Liebig **) bemerkt, diese Methode sei in sofern unzuverlässig, als das chromsaure Blei in einem gewissen Grade in Salpetersäure auflöslich ist. Dagegen fand Liebig, dafs die gemischte Auflösung, wenn man ihr kohlensauren Kalk zusetzt, so lange als noch Aufbrausen entsteht, alles Wismuthoxyd absetzte, das Bleioxyd aber aufgelöst behielt. In der Wärme darf der Versuch nicht geschehen, weil sonst auch Bleioxyd gefällt wird.

Als eine bequeme Methode, Zinn von Antimon zu trennen, gibt Gay-Lussac ***) folgende an: Man löst das Gemische in Salzsäure auf, und schlägt dann aus dieser Auflösung das Antimon auf Zinn nieder. War die Quantität des Metallgemisches bekannt, so erhält man durch Wägung des Antimons die Quantität des Zinns. Trennung von Antimon und Zinn.

Wackenroder †) schlägt folgende Methode vor, um aus Gemengen von organischen Substanzen solche Metall-Verbindungen auszuziehen, die als Gifte beigemischt sein können. Man vermischt die organische Materie mit chlorigsaurem Kalk und Salzsäure, und digerirt sie mit einander, wobei das Metall, wenn es als Schwefelmetall vorhanden war, in der Säure aufgelöst wird. Die filtrirte Auflösung Entdeckung von Metallgiften in organ. Substanzen.

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 263.

**) Geiger's u. Liebig's Magazin, XXXV. 114.

***) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 222.

†) Brandes Archiv, XXXIX. 1.

wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, welches gewisse Metalle niederschlägt; nach dem Filtriren wird sie mit Ammoniak gesättigt, welches Schwefelzink, Schwefeleisen und ähnliche, durch Schwefelwasserstoffgas nicht fällbare, Metalle abscheidet. Das auf die eine oder andere Weise gefällte Schwefelmetall wird nach den gewöhnlichen Vorschriften behandelt, indem man sich schon durch sein Ansehen auf die Erkennung seiner Natur leiten läſst.

Die chemischen Formeln.

Ueber die chemischen Formeln sind in englischen Journalen einige Meinungen geäuſsert worden. Die Gelehrten dieser Nation, wenig bekannt mit fremden Sprachen, bekommen erst spät Kenntniſs von den Fortschritten der Wissenschaft in anderen Ländern, und finden stets Vorwände zur Vertheidigung dieser Trägheit, unter welchen nicht selten der vorkommt, daſs es *foreign* (ausländisch) ist, was dann entweder höchst wichtig oder schon etwas alt sein muſs, um allgemeinere Aufmerksamkeit zu gewinnen *). Ich habe im Jahresb. 1824, p. 119., der

---

*) Folgende Anekdote mag als Probe dienen. Mehrere englische Gelehrte hatten sich über den abnehmenden Flor der Wissenschaften in England beklagt. In Beziehung hierauf äuſserte Sir John Herschell in einer Druckschrift: »Who can tell us any thing of the sulphosalts?« Um zu zeigen, daſs eine solche Klage ungegründet sei, hat Daniell diese Frage folgendermaſsen beantwortet (Introductory Lecture delivered in Kings College, London, Oct. 11. 1831. p. 12 — 13.): »Ich habe mich in der Nothwendigkeit befunden, mit Sorgfalt die von den ausgezeichnetsten Verfassern aufgestellten Lehrgebäude in der Wissenschaft einer Kritik zu unterwerfen, um davon diejenigen anzunehmen, welche die Fortschritte meiner Eleven fördern, und das Behalten im Gedächtniſs erleichtern können. Dabei wurde meine Aufmerksamkeit vorzüglich von der, von Berzelius vorgeschlagenen, neuen Nomenclatur und Farbei-

Einwürfe erwähnt, die man gegen die von mir eingeführten chemischen und mineralogischen Formeln gemacht hat; sie sind von Whewell *) wieder vorgebracht worden, der hauptsächlich hervorhebt, dafs diese Formeln den algebraischen gleichen, ohne nach denselben Regeln, wie diese, gemacht zu sein, weshalb sie für einen Jeden, der ein bischen Algebra weifs, unangenehm sein müssen; auch seien sie keine einfache Darlegung des Resultates einer Analyse, sondern affectirten bestimmte Verbindungsweisen zu erkennen zu geben. Er hat nun ein neues System von chemischen Zeichen erfunden, welches nicht dieselben Fehler hat. Als Beispiel möge Folgendes angeführt werden: C Kalk, Cu Kupferoxydul, Cuu Kupferoxyd, Cr Chromoxyd, cr′ Chromsäure, Pb Bleioxyd, Pbs Mennige, Pbb braunes Bleioxyd, Tuu Wolframoxyd, tu′ Wolframsäure, s′ Schwefelsäure, s schweflige Säure, fl Fluorwasserstoffsäure, etc. Als Probe seiner Formeln, die eigentlich nur zum Gebrauche in der Mineralogie bestimmt sind, theilt er selbst folgende mit (die meiner vom gewöhnlichen Granat $= fs + As$ entspricht): $= (2si + 3o + 3fe + 2o) + 2(si + 3o + al + 3o)$, oder auch $= 4si + 3fe + 2al + 24o$. — Tot capita, tot sensus. — Whewell schliefst seine Abhandlung mit einer Ermahnung an die englischen Chemiker: «to purify

---

lung, in welcher Schwefelsalze eine wichtige Abtheilung einnehmen, in Anspruch genommen. Das Resultat meiner Prüfung war, dafs ich eine Veränderung verwerfen mufs, welche, indem sie eine Klasse von Verbindungen, die schon unpassend grofs ist, unnöthigerweise ausdehnt, die Schwierigkeiten für den Anfänger vermehrt.

*) Journ. of the roy. Inst. I. 437.

and improve the *foreign* system.» Prideaux *) hat einige Einwendungen gegen Whewell's Bemerkungen gemacht, und richtig zu zeigen gesucht, dafs mit einer Formel ein leichtfafslicher Ausdruck einer Zusammensetzungsidee beabsichtigt wird.

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. X, 104.

Mineralogie.

Neue Mineralien.

a) Metallische.

Neues Antimonerz.

In der Grube Graf-Jost-Christians-Zeche auf dem Harz hat Zinken*) ein neues Antimonerz gefunden. Es kommt dem Zinkenit nahe, und scheint, wie dieser, unterantimonschwefliges Schwefelblei mit etwas Schwefelsilber zu sein.

Neuer Tennantit.

Hemming**) hat einen Tennantit aus einer neuerlich eröffneten Grube, Trevisane Mine in Gwennaps Versammlung in Cornwall, untersucht. Er besteht aus Arsenik 11,5, Kupfer 48,4, Eisen 14,2, Schwefel 21,8 (Quarz und Gangart 5,0). — Wenn diese Analyse einigen Grad von Glaubwürdigkeit hat, was sich nicht beurtheilen läfst, da die angewandte Methode nicht mitgetheilt ist, so wäre diese Verbindung basisches unterarsenikschwefliges Schwefelkupfer und Schwefeleisen.

Vanadinsaures Bleioxyd.

Johnston***) hat zu Wanlockhead in Schottland einige Arten von vanadinsaurem Bleioxyd entdeckt. Die eine Art kommt auf Gallmei vor in Gestalt stecknadelkopfgrofser Wärzchen; es ist schmutzig weifs, und gleichsam wie mit einem blafsrothen Pulver bepudert, es hat harzähnlichen Bruch und ungefähr 7,0 spec. Gewicht. — Das andere ist schwarz und sieht wie ein erdiger Braunstein aus. — Ein drittes, wovon Johnston Exemplare für die k. Sammlung der schwed. Akademie geschickt hat, ist noch nicht beschrieben. Es ist richtig kry-

---

*) Poggend. Annalen XXII. 492.

**) Phil. Mag. and Annals of phil. X. 157.

***) Ed. Journ. of Science N. S. V. 166.

stallisirt, orangefarben, und scheint zweifach vanadinsaures Bleioxyd zu sein. Keines dieser Mineralien ist bis jetzt analysirt.

Plumbocalcit. Unter dem Nahmen *Plumbocalcit* hat Johnston *) ein bei Wanlockhead gefundenes Mineral beschrieben, welches aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Bleioxyd besteht. Es ist im primitiven Rhomboëder des Kalkspaths krystallisirt, und kommt sowohl durchsichtig als undurchsichtig vor. Es besteht aus 92,2 kohlensaurem Kalk und 7,8 kohlensaurem Bleioxyd. Beim Erhitzen geht die Kohlensäure des letzteren weg, wodurch die Probe eine röthliche Farbe bekommt. Dieses Mineral bietet einen interessanten Beweis der Isomorphie des Bleioxyds mit dem Rhomboëder der Kalkerde dar.

Pelokonit. Unter dem Nahmen *Pelokonit* (von πελος braun, und κονις Pulver) hat Richter **) ein unkrystallisirtes Mineral, welches in Chili mit Malachit und Kupfergrün vorkommt, beschrieben. Es enthält Phosphorsäure, Eisen-, Mangan- und Kupferoxyd. Es ist schwarzblau, gibt einen leberbraunen Strich, hat muschligen Bruch und schwachen Glanz. Spec. Gewicht zwischen 2,5 und 2,57.

Wolchonskoit. Kämmerer ***) hat ein neues Mineral angeführt, welches im Gouvernement Perm in Sibirien, im Ochanskyschen Kreise gefunden und *Wolchonskoit* genannt worden ist. Es ist amorph, blaugrün, undurchsichtig, von muschligem Bruch; es fühlt sich etwas fettig an, gibt einen blaugrünen Strich und

*) Ed. Journ. of Science N. S. VI. 79.

**) Poggend. Annal. XXI. 590.

***) Leonhard's u. Bronn's Jahrb. für Mineralogie etc. II. 420.

klebt unbedeutend an der Zunge. Es besteht aus Kieselerde, Thonerde, Chromoxyd und Wasser.

b) Nichtmetallische. Xanthit.

Unter dem Nahmen *Xanthit* hat Thomson *) ein Mineral beschrieben, welches in blättrigen Massen und eingesprengten Körnern zu Amity, Orange County in New-York, vorkommt. Diese Körner sind durchscheinend und graugelb, und schmelzen vor dem Löthrohr unter einigem Aufblähen zu einer grünlichen, durchscheinenden Kugel. Die Lamellen haben, nach Mather, richtige Blätterdurchgänge, parallel mit den Flächen eines schiefen Prisma's mit rhombischer Basis. Es besteht aus Kieselerde 32,708, Kalkerde 36,308, Thonerde 12,280, Eisenoxyd 12,000, Manganoxydul 3,680, Feuchtigkeit 0,600 (Verlust 2,424). — Wenn diese Analyse etwas annähernd richtig ist, und wenn ein kleiner Theil des Eisenoxyds als Oxydul im Mineral enthalten war, so erhält man dafür folgende Formel:

$$2 \left\{ \begin{matrix} C \\ mg \\ F \end{matrix} \right\} S + \frac{A^2}{F^2} S.$$

Wörthit.

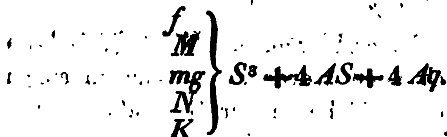
Ein neues Mineral, genannt *Wörthit*, ist von Hefs **) beschrieben worden. Es kam in einem scapolithaltigen Geschiebe in der Gegend von Petersburg vor. Es ist farblos, krystallinisch blättrig, in dünnen Kanten durchscheinend, von ungefähr 3,0 spec. Gewicht, härter als Quarz, schmilzt nicht vor'm Löthrohr, und löst sich, ohne völlig zu schmelzen, schwer und mit Aufbrausen in Soda auf. Im Kolben wird es durchsichtig und gibt Wasser. Mit salpetersaurem Kobalt wird es dunkelblau. Hefs fand es zusammengesetzt aus Kieselerde 40,58, Thonerde

*) Edinb. Journ. of Science N. S. IV. 372.

**) Poggend. Annalen XXI. 73.

53,80, Talkerde 1,00, Wasser 4,63. Er nimmt an, es bestehe aus $AAq + 5 AS$.

Pyrargyllit. Nordenskiöld *) hat zwei neue Mineralien aus Finnland entdeckt und analysirt. Das eine nennt er *Pyrargyllit*, wegen seiner Eigenschaft, beim Erhitzen Thongeruch zu geben. Es ist theils schwarz, leicht und glänzend, wie Sordawalith, theils bläulich, körnig, oder roth und glanzlos. Es findet sich sehr selten rein in unkrystallisirten Massen, deren Form sich bisweilen einem vierseitigen Prisma mit abgestumpften Kanten nähert. Oft ist es mit feinen Chloritschuppen durchzogen, so dafs es beim Schleifen schillernd wird. Spec. Gewicht 2,505, Härte 3 bis 3,5. Von Salzsäure wird es vollständig zersetzt. Es findet sich im Granit um und in Helsingforfs. Die Analyse gab Kieselerde 43,93, Thonerde 28,93, Eisenoxydul 5,30, Talkerde mit etwas Manganoxydul 2,90, Kali 1,05, Natron 1,85, Wasser 15,47 (Verlust 0,58). Nordenskiöld berechnet daraus die Formel:

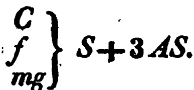


$$\left.\begin{matrix} f \\ M \\ mg \\ N \\ K \end{matrix}\right\} S^3 + 4 AS + 4 Aq.$$

Amphodelit. Das andere Mineral hat er *Amphodelit* genannt. Es stammt aus dem Kalkbruch von Lojo her. Seine Krystallform hat viel Analogie mit der des Feldspaths; es ist hell röthlich, und im Bruch dem Scapolith ähnlich, mit zwei Durchgängen, die einen Winkel von 94° 19′ bilden. Seine Härte ist 4,5 und sein spec. Gewicht 2,763. Es besteht aus Kieselerde 45,80, Thonerde 35,45, Kalkerde 10,15, Talkerde 5,05, Eisenoxydul 1,70, Feuchtigkeit (und Verlust)

*) Privatim mitgetheilt.

1,85. Nach Nordensköld kann seine Zusammensetzung ausgedrückt werden mit



Noch einige andere neue Mineralien findet man angedeutet, aber ohne die bestimmte Kritik der äuſseren Charactere in Gemeinschaft mit der Beschaffenheit der Zusammensetzung, ohne die niemals eine Bestimmung, ob ein Mineral wirklich neu ist, für mehr als eine wahrscheinliche Vermuthung angesehen werden kann. Neue Mineralien der Art sind der *Striegisan* und *Monophan*, zur Klasse der Zeolithe gehörend, von Breithaupt angegeben *), der *Mengit* **) von Miask in Sibirien, und der *Monticellit* vom Vesuv, von Brooke ***) angegeben, *Berzeline* von Galloro bei la Ricca, unweit Rom, eine Art wasserfreier Zeolith, der schwer schmelzbar ist und mit Salzsäure gelatinirt, angegeben von Necker de Saussure †).

Mehrere unbestimmte Mineralien.

Die Ausbeute an Platin, welches in Sibirien gefunden wird, vermehrt sich noch immer. Namentlich kommt es von Nischne-Tagilsk in groſser Menge; von den 55 Pud und 27 Pfund, welche in der letzten Hälfte des Jahres 1831 im Ural gewonnen wur-

Bekannte Mineralien. **Gediegen Platin.**

---

*) N. Jahrb. f. Ch. u. Ph. 1831. II. 379.

**) Was Brooke Mengit nennt, ist eigentlich Breithaupt's Monazit (Jahresb. 1831, p. 169.); aber unter dem Nahmen Ilmenit (welches Titaneisen aus der Gegend des Ilmensee's ist) hat er ein wirklich neues Mineral beschrieben und gemessen, für welches Gust. Rose den Nahmen Mengit beizubehalten vorschlägt (Pogg. Annal. XXIII. 364.)

***) Phil. Mag. and Ann. of Philos. X. 187 u. 265.

†) Leonhard's und Bronn's Jahrbuch der Mineralogie II. 441.

den, rührten 54 Pud und 20 Pfund von Nischne-Tagilsk *).

Gediegen Gold u. silberhaltiges Gold.

G. Rose **) hat die Krystallformen des Goldes und Silbers untersucht, und hat gezeigt, daſs sie isomorph sind. Er hat 16 Varietäten des primitiven regulären Octaëders abgebildet, und mit Beispielen aus dem Mineralreich erläutert, daſs mehrere dieser Varietäten sowohl dem gediegenen Silber als dem gediegenen Gold gemeinschaftlich angehören, andere nur beim Gold beobachtet worden sind. Von dieser Untersuchung übergehend zu den im Mineralreich natürlich vorkommenden Legirungen von Gold und Silber, aus welchen der gröſsere Theil des gediegenen Goldes besteht, schien es, als müſste diese Gleichheit in der Form die Möglichkeit von Mischungen in unbestimmten Verhältnissen voraussetzen, ungeachtet die Verbindung krystallisirt gefunden wird, was aber wieder gegen die von Boussingault aus seinen Versuchen gezogenen Resultate (Jahresb. 1829, p. 208.) streitet, nach welchen es stets Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen wären. Rose hat nicht weniger als 24 Proben von gediegenem Gold analysirt, in welchen allen die Abweichung von geraden Atomverhältnissen offenbar war. Unter diesen war auch eine der von Boussingault untersuchten Proben, nämlich von Titiribi in Columbien. Boussingault hatte gefunden Gold 74 und Silber 26. Rose fand Gold 76,41 und Silber 23,12. Rose's Analysen sind auf nassem Wege angestellt, mit Benutzung aller Hülfsmittel der verbesserten Analyse, und scheinen also voll-

*) Journal de St. Petersbourg. 8, (20.) März 1832.

**) Poggend. Annal. XXIII. 161. 196.

vollkommen zuverlässig zu sein. Bei Körnern von Waschgold war das Metallgemische in verschiedenen Körnern variirend, aber gleich in den verschiedenen Theilen der einzelnen Körner. Der mittlere Silbergehalt des Waschgoldes war 8, der des Berggoldes 9 Procent. Das sonderbare Verhältnifs im spec. Gewicht dieser natürlichen Legirungen, welches Boussingault viel leichter fand, als es sein sollte, bestätigte sich bei Rose's Wägungen nicht. Boussingault fand, dafs ein Gold von Rio Sucio, welches 12,06 Procent Silber enthielt, 14,690 spec. Gewicht hatte. Rose fand, dafs ein Gold von Alex. Andrejewsk, welches 12,07 Silber enthielt, 17,402 spec. Gewicht hatte. Hier ist indessen das spec. Gewicht geringer, als es nach dem Gewichte der Metalle für sich sein sollte. Bei einer von Rose's Proben fand sich ein anomal geringeres spec. Gewicht, nämlich bei 13,19 Procent Silbergehalt 16,869 spec. Gewicht, wofür sich keine Erklärung auffinden liefs.

Schwefelwismuth.

Warrington *) hat Schwefelwismuth aus Cornwall analysirt. Er fand darin 68,5 Wismuth, 3,5 Eisen, 3,6 Kupfer, 18,9 Schwefel (Gangart 5). Diese Analyse von natürlichem Schwefelwismuth, die erste, welche angestellt worden ist, seitdem die chemische Analyse eine gröfsere Genauigkeit erlangt hat, stimmt jedoch nicht mit bestimmten Proportionen überein, indem sie zu viel Schwefel angibt.

Eine andere ist von Wehrle **) angestellt worden, mit Wismuthglanz von Retzbanya. Eine reinere Sorte bestand aus 80,96 Wismuth und 18,28

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. IX. 29.

**) Zeitschrift f. Phys. und Mathem. v. Baumgartner und Ettinghausen, X. 385.

Schwefel (Verlust 0,76). Eine weniger reine enthielt 78,00 Wismuth, 1,20 Silber, 0,82 Kupfer, 0,34 Eisen, 18,8 Schwefel, 0,60 Kieselerde (Verlust 0,24). Diese Analysen stimmen vollkommen mit der Formel 2 Bi + 3 S.

Tellurwismuth.

Das im vorhergehenden Jahresbericht, p. 202., erwähnte Tellurwismuth von Schemnitz, ist von Wehrle und von Haidinger *) krystallographisch beschrieben worden. Ich verweise in dieser Hinsicht auf die Abhandlungen. Ich habe Wehrle's Analyse wiederholt und so gleiche Resultate erhalten, dafs man diese beiden Analysen als gegenseitige Bestätigungen von einander betrachten kann. Ich fand Schwefel 4,32, Spuren von Selen, Tellur 36,05, Wismuth 58,30, Matrix 0,75, (Verlust 0,58). Diese Zahlen bestätigen die von Wehrle angegebene Formel $BiS + BiTe^2$; da sich aber das Wismuth, so viel man bis jetzt weifs, nur in dem Verhältnifs verbindet, dafs 2 Atome davon 3 At. Sauerstoff, Schwefel oder Chlor aufnehmen, und sich dieses Verhältnifs hier in der Art wieder findet, dafs 1 At. Tellur von 1 At. Schwefel vertreten wird, so möchte die Formel am richtigsten auf folgende Art aufzustellen sein: $BiS^3 + 2BiTe^3$, demzufolge das Mineral aus 1 At. Schwefelwismuth und 2 At. Tellurwismuth in gewöhnlichem Verbindungsgrad besteht.

Wehrle **) hat ferner das sogenannte Molybdänsilber von Deutsch-Pilsen, welches eigentlich eine Art Tellurwismuth ist, analysirt. Sein spec. Gewicht ist 8,44; vor'm Löthrohr riecht es nach Se-

*) Poggend. Annalen, XXI. 595.

**) Baumgartner's u. Ettinghausen's Zeitschrift, II. 144.

len. Es bestand aus Wismuth 61,15, Tellur 29,74, Silber 2,07 und Schwefel 2,33. Nimmt man an, das Silber sei mit Tellur und Schwefel in demselben relativen Verhältnifs wie das Wismuth verbunden, und zieht diese geringe fremde Einmischung ab, so bleibt eine Verbindung, die darum merkwürdig genug ist, dafs sie aus $\text{Bi}S + 4\text{Bi}Te$ besteht, worin also zum erstenmal ein einfaches Atom Wismuth mit einem einfachen Atom Schwefel und einem einfachen Atom Tellur verbunden vorkommt. Die von Wehrle gegebene Formel $\text{Bi}S + \text{Ag}Te + \text{Bi}Te$ beruht offenbar auf einem Rechnungsfehler.

Bleiglanz.

Berthier *) hat eine ausführliche Arbeit über die metallurgische Behandlung des Bleiglanzes mitgetheilt; sie fällt indessen zu sehr in das eigentlich hüttenmännische Gebiet, als dafs sie hier mehr als mit Hinweisung erwähnt werden könnte.

Kohlehaltiges Mineral.

Trommsdorff **) hat eine schwarze Gebirgsart vom Thüringer Wald untersucht, die kein Alaunschiefer war, und die aus Kieselerde 48,8, Thonerde 13,4, Eisenoxyd 2,0, Kohle 19,3, Wasser 6,0 (Verlust 0,5) bestand.

Oxydirte Mineralien. Braunstein.

Da die Güte des Braunsteins, wie Turner gefunden hat, nicht immer genau genug durch Glühen bestimmt werden kann, da auch aus zugleich vorhandenem Eisenoxyd Sauerstoffgas entwickelt wird, so gibt Turner ***) folgende Prüfungsmethode an: Man löst den Braunstein in concentrirter Salzsäure auf, sammelt das Chlor in Wasser in einer umgestülpten schmalen Glocke auf, und bestimmt dann, wie viel von einer Lösung von schwefelsaurem Ei-

---

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 281.

**) Dessen Journal XXXIII. I. 61.

***) Journ. of the roy. Inst. I. 293.

senoxydul von bestimmtem Salzgehalt zugesetzt werden muſs, um allen Chlorgeruch wegzunehmen. Aus dem verbrauchten Oxydulsalz berechnet man den Chlorgehalt.

Kalihaltiger Braunstein.

Fuchs *) hat eine Braunsteinart aus der Gegend von Bayreuth untersucht, welche Kali enthielt. Sie gehört zu der, die Haidinger Psilomelan genannt hat (Jahresb. 1830, p. 188.), und die aus manganoxydhaltigem Superoxyd in Verbindung mit einer Basis, gewöhnlich Baryterde, besteht. Statt der Baryterde enthielt die von Fuchs untersuchte Art Kali. Die Analyse gab Manganoxydul 81,8, Sauerstoffgas 9,5, Kali 4,5, Wasser 4,2. Bei näherer Untersuchung anderer Psilomelane möchten wohl noch mehrere Basen entdeckt werden.

Magneteisenstein.

v. Kobell **) hat den Magneteisenstein einer neuen Analyse unterworfen. Bekanntlich zeigte Proust zuerst, daſs er zugleich Oxydul und Oxyd enthält, und ich fand, daſs er aus 1 Atom Oxydul und 1 Atom Oxyd besteht $=\dot{Fe}+\dddot{Fe}$. v. Kobell versuchte seine Zusammensetzung nach der von Fuchs angegebenen Methode zu bestimmen, nämlich durch Ausfällung des Eisenoxyds vermittelst kohlensauren Kalks aus der gemischten Auflösung der beiden Oxyde. Auf diese Weise fand er darin 74,08 bis 75,52 Oxyd und 25,92 bis 24,48 Oxydul, woraus er schlieſst, daſs er aus $\dot{Fe}^3 \dddot{Fe}^4$ bestehe. — v. Kobell scheint bei dieser Gelegenheit einige Umstände vergessen zu haben, deren sich zu erinnern wohl gut gewesen wäre, nämlich, daſs eine analytische Methode, deren Resultat bei zwei Wie-

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. II, 255.

**) A. a. O. p. 195.

derholungen um $1\frac{1}{2}$ Procent in den Bestandtheilen variiren kann, nie mehr als eine nothdürftige Approximation werden kann, wenn es keine bessere gibt, und daſs folglich seine Methode nicht zu einem Miſstrauen in die Sicherheit der von mir angewendeten analytischen Methode berechtigt, die in der Bestimmung der Sauerstoffmenge bestand, die erforderlich ist, um ein gewisses Gewicht Magneteisenstein in Oxyd zu verwandeln. Ferner, nachdem Kobell ebenfalls nach jener Methode gefunden hatte, daſs der Franklinit aus $\dot{Zn}\dddot{\overline{Fe}} + \dot{Mn}\dddot{\overline{Fe}}$ bestehe, und während er wuſste, daſs dieser dieselbe Krystallform wie das Eisenoxydoxydul hat, vergaſs er, sich durch die Krystallform daran erinnern zu lassen, daſs bei seiner Analyse des Magneteisensteins eine höhere Oxydation des Eisenoxyduls bei der Auflösung und Fällung nicht gehörig verhindert worden ist, von welchem Umstand der Fehler in seinem Resultat herzuleiten ist.

Martit.

Bei derselben Gelegenheit hat v. Kobell gezeigt, daſs das unter dem Namen Martit bekannte octaëdrische Eisenoxyd kein Eisenoxydul enthält. Haidinger's Vermuthung, daſs es ein ohne Formveränderung in Oxyd verwandeltes Oxyd-Oxydul sei, bestreitet v. Kobell auf den Grund des Umstandes, daſs das Mineral noch die Durchgänge des octaëdrischen Eisenerzes besitzt. v. Kobell nimmt hierbei eine Dimorphie an. Dieser Schluſs scheint jedoch nicht hinreichend begründet zu sein. Werden Krystalle von natürlichem kohlensaurem Eisenoxydul in Schwefelwasserstoffgas erhitzt, so werden sie in Schwefeleisen verwandelt, welches die ursprüngliche Form und die Blätterdurchgänge der Krystalle beibehält.

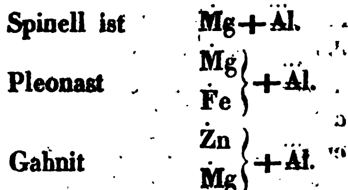
Spinell. Abich *) hat eine Untersuchung über mehrere in regulären Octaëdern krystallisirte Mineralien angestellt, bei denen sich, auf den Grund ihrer Isomorphie, eine gewisse Gleichartigkeit in der Zusammensetzung mit vieler Wahrscheinlichkeit voraussetzen liefs. Diese Mineralien sind: Spinell, Pleonast, Gahnit, Chromeisen, Franklinit und Magneteisen. Die meisten derselben zeichnen sich durch eine ganz ungewöhnlich schwierige Zersetzbarkeit aus. Es gelang Abich, diese Schwierigkeit dadurch zu überwinden, dafs das im Stahlmörser zerstofsene, durch Salzsäure wieder vom Eisen befreite, geschlämmte Pulver mit dem 6fachen Gewicht kohlensauren Baryts $\frac{3}{4}$ Stunden lang im Sefström'schen Gebläseofen geschmolzen wurde. Das Gemenge war in einem Platintiegel enthalten, der in einen bedeckten feuerfesten Thontiegel gestellt wurde. Es war vollständig geschmolzen und liefs sich in verdünnter Salzsäure auflösen. Zeigte sich ein Rückstand, so wurde er, nach Zusatz von mehr Säure in der Wärme aufgenommen. Diese, unter Mitscherlich's Anleitung angestellte vortreffliche Untersuchung enthält mehrere für die Analyse von Mineralien bemerkenswerthe Umstände. Sie besteht aus 12 Analysen, deren Resultat ich hier zusammenstellen will.

*) Poggend. Annalen, XXIII. 305.

Bestandtheile.	Spinell von Åker.	Spinell von Ceylon.	Pleonast von Ural.	Pleonast vom Montzoni.	Pleonast vom Vesuv.	Pleonast von der Iserwiese.
Thonerde	68,94	69,01	65,27	66,89	67,46	59,66
Chromoxyd (grünes) .	—	1,10	—	—	—	0,73
Talkerde	25,72	26,21	17,58	23,61	25,94	17,70
Eisenoxydul	3,49	0,71	13,97	8,07	5,06	19,29
Manganoxydul	Spur	—	—	—	—	Spur
Kieselerde	2,25	2,02	2,50	1,23	2,38	1,79

Bestandtheile.	Gahnit von Fahlun.	Gahnit aus Amerika.	Chromeisen amorph.	Chromeisen krystallisirt.	Franklinit.
Thonerde	55,14	57,09	13,85	11,85	0,73
Chromoxyd . . .	—	—	54,91	60,04	—
Manganoxyd . . .	—	—	—	—	18,17
Talkerde	5,25	2,22	9,69	7,45	$\dddot{Fe}$ 47,52
Eisenoxydul . . .	5,85	4,55	18,97	20,13	21,31
Zinkoxyd	30,02	34,80	—	—	10,81
Kieselerde . . .	3,84	1,22	0,83	—	0,40

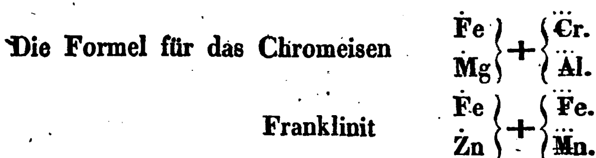
Berechnet man diese Analysen, und rechnet den Sauerstoff derjenigen Oxyde, die aus 2 At. Radical und 3 At. Sauerstoff bestehen, besonders zusammen, und wiederum besonders den Sauerstoff der Oxyde, die aus 1 At. Radical und 1 At. Sauerstoff bestehen, so findet man, daſs die erstere Summe gerade das 3fache von der letzteren ausmacht, entsprechend einer Formel, die durch $\dot{R}+\dddot{R}$ ausgedrückt werden kann.



Die Formel für den Spinell ist $\dot{Mg}+\dddot{Al}$.

Pleonast $\left.\begin{matrix}\dot{Mg}\\ \dot{Fe}\end{matrix}\right\}+\dddot{Al}$.

Gahnit $\left.\begin{matrix}\dot{Zn}\\ \dot{Mg}\end{matrix}\right\}+\dddot{Al}$.



Eisenoxyd-Oxydul $\dot{Fe} + \dddot{Fe}$.

Nach älteren Analysen hatte man angenommen, dafs im Spinell und Gahnit der Sauerstoff der Thonerde das 6fache vom Sauerstoff der Talkerde oder des Zinkoxyds betrüge; dabei aber hatte man stets das Eisenoxydul, als nicht dazu gehörend, aufser Acht gelassen, und mehrentheils gaben die Analysen zu viel Thonerde, weil man Talkerde und Thonerde nicht recht von einander zu trennen verstand. Ich habe unter den obigen den Spinell von Åker analysirt. Diese Analyse wurde im Jahre 1804 angestellt, noch ehe ich eine Idee von bestimmten Verhältnissen hatte, und ich hatte dabei nur die Absicht zu zeigen, dafs das Mineral Spinell sei. Dafs diese Analyse seitdem so lange unberichtigt geblieben ist, hat in der ungewöhnlichen Schwierigkeit dieser Analysen seinen Grund. Es ist eine interessante Fügung, dafs diese Schwierigkeiten von einem Enkel Klaproth's, dem Gründer der genaueren Mineral-Analyse, beseitigt worden sind.

Abich hat diese Verbindungen künstlich nachzumachen versucht und hat gefunden, dafs sie sich auf nassem Wege stets mit Leichtigkeit bilden. Als specielles Gegenstück zu v. Kobell's Analyse des natürlichen Eisenoxyd-Oxyduls möge angeführt werden, dafs als Abich Eisenoxydsalz mit Eisenoxydulsalz in dem Verhältnifs mit einander vermischte, dafs das Oxyd 4mal den Sauerstoff des Oxyduls enthielt, und nun mit Ammoniak fällte, vermittelst des Magnets das Oxyd-Oxydul, mit Hinterlassung

von Eisenoxyd, unter der Flüssigkeit ausgezogen werden konnte. Wurde das Gemenge getrocknet, so wurde Alles vom Magnet gezogen.

Silicate. Sarkolith, Wollastonit, Zoisit.

Krystallzeichnungen und Winkelmessungen vom Sarkolith (rothen Analcim), Wollastonit (Art von Tafelspath) und Zoisit sind von Brooke *) mitgetheilt worden. Er findet Gleichheit in der Form zwischen Zoisit und Euklas, und erklärt seine Analogie mit Epidot für einen Irrthum Haüy's. Diesen Irrthum hat jedoch die Analyse gerechtfertigt.

Hornblende u. Augit.

In einer sehr interessanten Abhandlung hat G. Rose **) bewiesen, dafs zwischen Hornblende und Augit kein wesentlicher specifischer Unterschied statt findet, sondern dafs sie dieselbe mineralogische Species sind, nur ungleich krystallisirt, zufolge der ungleichen Umstände, unter welchen die Krystallisation vor sich ging, und zufolge der Einmischung von verschiedenen isomorphen Bisilicaten. Das Resultat von Rose's Abhandlung ist folgendes:

1) Die Winkel der Hornblende und des Augits lassen sich vollkommen auf einander reduciren.

2) Das specifische Gewicht beider variirt zwischen denselben Extremen, wiewohl es Hornblenden gibt, die leichter sind als irgend ein Augit.

3) Beide haben so nahe gleiche Zusammensetzung, dafs der unbedeutend gröfsere Kieselerdegehalt, den man in der Hornblende gefunden hat, wohl unwesentlich sein kann. (Bekanntlich ist die Grundformel des Augits, nach H. Rose, CS^2+MS^2, und die der Hornblende, nach v. Bonsdorff, CS^3+MS^2).

4) In Grünsteinarten vom Ural finden sich Au-

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. X. 189. 266.

**) Poggend. Ann. XXII. 321.

gitkrystalle, welche die Durchgänge der Hornblende haben.

5) Augit und Hornblende kommen regelmäfsig zusammengruppirt vor, in der Art, dafs die Krystalle parallele Achsen haben, und dafs die stumpferen Seitenkanten der Hornblende mit den schärferen des Augits parallel sind.

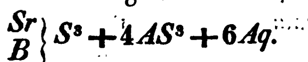
6) Die Unterschiede in der Form zwischen Hornblende und Augit lassen sich durch die verschiedenen Umstände erklären, in denen diese Mineralien sich bildeten. Die Augitform entsteht bei schneller, die Hornblendeform bei langsamer Abkühlung der geschmolzenen Masse. Beweise dafür sind: *a*) durch Schmelzung von Hornblende im Platintiegel entstehen beim Erstarren Krystalle von der Form des Augits. In den schnell krystallisirten Schlakken der Hohöfen findet man daher nur die Augitform. *b*) Wo Hornblende und Augit zusammen vorkommen, sind sie in der Art ungleich zusammengesetzt, dafs die schwerer schmelzbaren Verbindungen zuerst fest geworden sind in der Form des Augits, und die leichter schmelzbaren nachher in der Form der Hornblende, welche letztere sich stets um die erstere gebildet hat.

Antophyllit. Vopelius *) hat den Antophyllit von Kongsberg analysirt. Seine Zusammensetzung ist hiernach $fS^3 + 3MgS^2$, er ist folglich eine Hornblende, die durch den Mangel des Kalkgehaltes ausgezeichnet ist. Bekanntlich hat schon Walmstedt gefunden, dafs der Grönländische Antophyllit eine Hornblendeart ist.

---

*) Poggend. Annal. XXIII. 355.

Der Brewsterit ist von A. Connel *) analysirt worden. Er fand ihn zusammengesetzt aus Kieselerde 53,666, Thonerde 17,492, Strontianerde 8,325, Baryterde 6,749, Kalkerde 1,346, Eisenoxyd 0,292, Wasser 12,584. Diefs gibt die Formel: Brewsterit.



$$\left.\begin{matrix}Sr\\B\end{matrix}\right\} S^3 + 4AS^3 + 6Aq.$$

Das von C. Retzius prehnitartiger Stilbit genannte Mineral (Jahresb. 1825, p. 154.), von dem ich im Jahresb. 1826, p. 216 angab, dafs es Brewsterit sei, indem ich es unter diesem Namen von Brewster erhalten hatte, ist indessen nicht dasselbe Mineral, und im Aeufseren davon bedeutend verschieden. Der Brewsterit hat mehr Glanz und ist gelbgrau, wie ich mich an richtigen Exemplaren des letzteren Minerals, die ich von G. Rose erhielt, überzeugt habe. Die Formel des Brewsterits ist so, dafs, wenn man darin Baryt und Strontian mit Kalk vertauscht, Heulandit entsteht. Werden sie mit Natron und Kalk vertauscht, und 2 Aequivalente Wasser hinzugefügt, so entsteht der prehnitartige Stilbit von Retzius.

Klaproth hat, unter dem Namen Blaueisenstein, ein blaues, aus einem Doppelsilicat von Natron und Eisenoxydul bestehendes Mineral analysirt, welches am Oranje-Rivier in Südafrika gefunden worden war. Dasselbe Mineral von demselben Orte, aber in zweierlei Varietäten, in einer faserigen und einer asbestartigen krystallisirten, haben neuerlich Hausmann u. Stromeyer analysirt **). Sie nennen dasselbe *Krokydolith* (von κροκυς, flokkige Wolle, wegen seiner aufserordentlichen Zer- Blaueisenstein, Krokydolith.

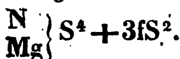
*) Poggend. Annal. XXI. 600.

**) A. a. O. XXIII. 153.

theilbarkeit in die feinsten Fäden). Nach Stromeyer's Analyse besteht dasselbe aus:

	Asbestartiger	Faseriger.
Kieselerde	50,81	51,64
Eisenoxydul	33,88	34,38
Manganoxyd	0,17	0,02
Talkerde	2,32	2,64
Kalkerde	0,02	0,05
Natron	7,03	7,11
Wasser	5,58	4,01
	99,81	99,85.

Nimmt man Talkerde und Natron zusammen als erstes Glied in diesem Silicat an, so stimmt dieses Resultat ziemlich gut mit der Formel



$$\left.\begin{matrix}N\\Mg\end{matrix}\right\} S^4 + 3fS^2.$$

Daſs das Mineral wasserhaltig sei, ist wahrscheinlich, da aber der Wassergehalt in beiden Analysen um $1\frac{1}{2}$ Procent variirt, so läſst sich nicht bestimmen, wie viel davon hygroscopisches war. — Nach Hausmann soll dieses Mineral auch im Zirconsyenit bei Stavern in Norwegen vorkommen, wiewohl es dem Afrikanischen nicht vollkommen gleich ist; seine Farbe wechselt zwischen lavendelblau, schwarzblau und lauchgrün. Sein specifisches Gewicht ist 3,393, das des Afrikanischen 3,200. Die Zusammensetzung dieses Minerals hat eine bemerkenswerthe Verwandtschaft mit der des Achmits.

Ilvait, Cronstedtit und Thraulit. v. Kobell *) hat, vermittelst der von Fuchs entdeckten Scheidungsmethode von Eisenoxydul und Eisenoxyd, den Eisenoxydgehalt im Ilvait, Cronstedtit und Thraulit zu bestimmen gesucht. Für den

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. II. 196 u. 197.

ersteren fand er die Formel: $FeS + 2\left\{\begin{matrix} f \\ C \\ mn \end{matrix}\right\} S$; jedoch gab auch hier die Methode einen Ueberschufs an Eisenoxyd. Für den Cronstedtit bekam er die Formel $\left.\begin{matrix} f \\ mn \\ M \end{matrix}\right\} S + FAq$. Den Thraulith betreffend so betrachtet er ihn als nur aus $FS + Aq$ bestehend, indem er bei der Untersuchung nur 5,7 Procent Eisenoxydul daraus bekam, welches er der Gegenwart von Magnetkies zuschreibt (von dem also 7 Procent eingemengt gewesen sein mufsten). Aus v. Kobell's angeführten Versuchen möchte also der Schlufs gezogen werden können, dafs die Fuchs'sche Methode, zur Trennung der beiden Eisenoxyde, Vorsichtsmaafsregeln erfordert, die wohl selten mit hinlänglicher Strenge befolgt werden können.

Granat.

Magnus *) hat seine Versuche über die Veränderung im specifischen Gewicht, welche krystallisirte Mineralien erleiden, wenn sie geschmolzen und so abgekühlt werden, dafs sie als Glas erstarren (Jahresb. 1832, p. 203), fortgesetzt. Er schmolz den Granat vom Wilui-Flufs zu klarem Glas; sein spec. Gewicht verminderte sich dabei von 3,63 zu 2,95. Da er gefunden hat, dafs durch Schmelzung die Vesuviane dasselbe spec. Gewicht bekommen wie die Granaten, und da überdiefs die Analyse für beide eine gleiche Zusammensetzungsformel gibt, so hält er es für höchst wahrscheinlich, dafs beide aus denselben isomorphen Verbindungen bestehen, dafs sie aber, gleich dem Kalkspath und Arragonit, in Folge einer Dimorphie, ungleich krystallisiren.

*) Poggend. Annal. XXII. 391.

Tantalit.

Nordensköld *) hat einen Tantalit von einem neuen Fundort, von Tamela, analysirt. Er besteht aus Tantalsäure 83,44, Eisenoxydul 13,75, Manganoxydul 1,12, Spuren von Zinnoxyd (keine Wolframsäure, Verlust 1,69). Er ist also $\dot{Fe}\dddot{\overline{Ta}}$, mit Spuren von $\dot{Mn}\dddot{\overline{Ta}}$. Spec. Gewicht 7,264, Krystallform prismatisch, Winkel der Grundform 98° 59′, 105° 1′, 125° 47′. Der Tantalit von Kimito hatte nach **Nordensköld**'s letzten Versuchen dieselbe Form.

Arragonit in Kalkspath verwandelt.

Mitscherlich **) erwähnt eines, unter den Auswürflingen des Vesuvs gefundenen Arragonitkrystalles, dessen Masse theilweise in Kalkspath verwandelt war. Diese Veränderung scheint auf die Weise entstanden zu sein, dafs die Gebirgsart, in welcher der Krystall safs, in die geschmolzene Lava fiel, deren Hitze allmälig so auf den Arragonit einwirkte, dafs er, so wie man es bei dimorphen Salzen sieht, von der einen Form zu der andern überging, dafs aber dabei die Temperatur wieder sank, noch ehe der ganze Krystall so verändert worden war, weshalb er im Innern sein Arragonitgefüge behielt.

Phosphorsaures Bleioxyd.

Kersten ***) hat mehrere der Arten phosphorsauren Bleioxyds, welches Braunbleierz genannt wird, untersucht. Das Resultat seiner Analyse ist in folgender tabellarischer Aufstellung enthalten; in allen rührt die braune Farbe von einer geringen Spur von Eisenoxyd her.

---

*) Privatim mitgetheilt.

**) Poggend. Annal. XXI. 159.

***) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. II. 1.

Fundort.	Spec. Gew.	Chlorblei.	Fluorcalcium.	$\frac{2}{3}$ phosphors. Kalk.	$\frac{2}{3}$ phosphors. Bleioxyd.	Summe.
Freiberg (Sonnenweibel) .	6,092	10,838	1,094	11,053	77,915	100,000
Mies (amorph.)	6,444	10,642	0,248	7,457	81,651	99,998
Mies (krystallisirt)	6,983	9,664	0,219	0,848	89,268	99,999
Bleistadt	7,009	9,918	0,137	0,771	89,174	100,000
England	—	10,074	0,130	0,682	89,110	99,996
Poullaouen (krystallisirt) .	7,048	10,090	—	—	89,910	100,000
Ebend. (amorph.)	7,050	10,069	—	—	89,931	100,000

Bekanntlich entdeckte Wöhler (Jahresb. 1828, p. 219.), dafs das natürliche phosphorsaure Blei eine Verbindung von 1 Atom neutralem Chlorblei mit 3 Atom $\frac{2}{3}$ phosphorsaurem oder arseniksaurem Bleioxyd ist. Nachher zeigte Gustav Rose, dafs in die Zusammensetzung dieser Verbindung sowohl Calcium als Fluor eingehen könne, ohne dafs sich deshalb die Krystallform ändere. Die beiden letzten von Kersten untersuchten Braunbleierze enthalten den reinen Prototyp der Verbindung $PbCl + 3\dot{P}b^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$. In allen anderen fanden sich isomorphe Substitutionen in beiden Gliedern, so dafs sie mit der gemeinschaftlichen Formel $\left.\begin{matrix}PbCl\\CaF\end{matrix}\right\} + 3 \left.\begin{matrix}\dot{P}b^3\\\dot{C}a^3\end{matrix}\right\}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ ausgedrückt werden konnten, das heifst, dafs in den meisten derselben ein Theil Chlor vom Fluor, und ein Theil Bleioxyd durch Kalkerde ersetzt worden ist.

Bei derselben Gelegenheit ist der Hedyphan von Långbanshytta (Jahresb. 1832, p. 201) von Kersten analysirt, und als zu derselben Klasse von Verbindungen gehörend erkannt worden, in der Art aber, dafs das zweite Glied ein Gemenge von basischem arseniksauren Bleioxyd mit basischer arseniksaurer und basischer phosphorsaurer Kalkerde ist. Er fand darin: Hedyphan.

Bleioxyd	52,950
Salzsäure	2,029
Kalkerde	14,034
Arseniksäure	22,780
Phosphorsäure (u. kleinen Verlust)	8,207

Was sich folgendermaſsen zusammenpaaren läſst:

Chlorblei	10,289
$\frac{2}{3}$ arseniksaures Bleioxyd	60,100
$\frac{2}{3}$ arseniksaurer Kalk	12,980
$\frac{2}{3}$ phosphorsaurer Kalk	15,510
Verlust	1,121.

Dieſs gibt folgende Formel: $\mathrm{Pb\,Cl} + \left\{\begin{array}{l} \dot{\mathrm{Pb}}^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{As}} \\ \dot{\mathrm{Ca}}^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{As}} \\ \dot{\mathrm{Ca}}^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} \end{array}\right.$

Es ist also klar, daſs dieses Mineral nicht als eine besondere Species aufgenommen werden kann.

Guhren. Erdmann *) hat einige sogenannte Guhren von Garnsdorf untersucht; es sind dieſs Aussickerungen gelatinöser Massen, die in der Luft erhärten und Zusammenhang erlangen; nach Breithaupt hat er sie Pissophan genannt. Sie bestehen aus Gemengen von basischem schwefelsauren Eisenoxyd und basischer schwefelsaurer Thonerde mit chemisch gebundenem Wasser, und in gemengten Sättigungsgraden.

Kupferhaltiges schwefelsaures Blei. Brooke**) hat die Krystallform des kupferhaltigen schwefelsauren Bleioxyds näher bestimmt; ich verweise auf seine Zeichnung und die näheren Angaben darüber.

Glauberit. Brewster***) hat einige merkwürdige optische

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 104.

**) Phil. Mag. and Ann. of Phil. X. 267.

***) Edinb. Journ. of. Sc. X. 325.

sche Verhältnisse beim Glauberit bestimmt, in Betreff deren ich ebenfalls auf die Abhandlung verweisen mufs.

Schererit oder Bergtalg.

Eine mit dem unter dem Namen Schererit von St. Gallen bekannte analoge Bergtalgart ist von Dannenberg *) im Westerwald, Amt Marienberg, in der Braunkohlengrube Wilhelmszeche gefunden worden. Nöggerath, welcher diese Substanz für analog mit Naphthalin hält, wirft die Frage auf, ob sie vielleicht durch eine trockene Destillation, in Folge der Einwirkung der Trappgänge, welche das Braunkohlenflötz durchschneiden, gebildet worden sei?

Meteorstein?

v. Holger **) hat eine Eisenmasse analysirt, welche beim Pflügen bei Bohumilitz, im Prachimer Kreis in Böhmen, gefunden worden ist. Sie wog 103 Pfund, und wird im Nationalmuseum zu Prag aufbewahrt. Aufser Eisen fand Holger darin Nikkel 0,0812, ferner Kobalt, Mangan, Calcium, Magnesium, Aluminium und selbst Beryllium, aber keinen Schwefel. — Von derselben Masse habe ich von Graf C. Sternberg eine Portion Feilspähne zur Analyse erhalten. Das allgemeine Resultat meiner Untersuchung war, dafs die Hauptmasse nickelhaltiges Eisen enthält, von welchem sich, bei der Auflösung in verdünnten Säuren, zweierlei Substanzen abscheiden, nämlich feine, metallischglänzende Schuppen, und eine pulverförmige, leicht aufschlämmbare Materie. Die ersteren enthielten in 100 Th.

Eisen	65,977
Nickel	15,008
Kiesel	2,007
Kohle	1,422
Phosphor	14,023
(Verlust)	1.533
	100,000.

*) N. Jahrb. der Ch. und Ph. 1831. III. 459.
**) Baumgartner's u. v. Ettinghausen Zeitschr. IX. 323.

terschied zwischen Liebig's und Dumas's Verfahren besteht darin, dafs ersterer den Stickstoff mifst und die Kohlensäure wägt, der letztere dagegen beide mifst. Für denjenigen, welcher nicht beide Methoden versucht und mit einander verglichen hat, will es scheinen, als wären sie beide ungefähr gleich zuverlässig *). Dumas hebt den Umstand hervor, dafs man bei der Analyse stickstoffhaltiger Materien, zur Bestimmung der relativen Volume der Kohlensäure und des Stickgases, die ganze Gasportion aufsammeln müsse, weil er, gegen Liebig's Erfahrung, gefunden habe, dafs bei diesen Operationen in ungleichen Epochen die relative Quantität beider Gase nicht beständig gleich bleibe. Diefs ist gewifs möglich, da sich bekanntlich feuerbeständige stickstoffhaltige Kohle bilden kann. In den

*) Obgleich es schwierig ist, zwei Apparate mit einander, ohne Zeichnung, zu vergleichen, so wird der Unterschied von Dumas und Liebig's Apparaten zur Stickstoffbestimmung, und der Fehler, mit dem der erstere behaftet ist, näher vor Augen liegen, wenn man den Zweck der mit Kali gefüllten Glaskugel näher in's Auge fafst, welche Liebig der Verbrennungsröhre anzuhängen genöthigt war. Man sieht sogleich, dafs nach Verbrennung des Gemisches in dem Apparate von D. hinter der Kali-Röhre eine Quantität Kohlensäure zurückbleibt, die davon nicht absorbirt werden kann, und dafs in der graduirten Glocke eine dieser Kohlensäure entsprechende gröfsere Menge Gas als Stickgas gemessen wird. Der Fehler, der dadurch entsteht, ist um so gröfser, je weiter und länger die Verbrennungsröhre genommen wird, und kann bei Substanzen, die, wie die organischen Salzbasen, sehr wenig Stickstoff enthalten, ihren Stickstoffgehalt selbst verdoppeln. Man mufs freilich bedenken, dafs dieser Fehler dem Scharfblick von D. nicht entgangen sein würde, wenn er damit versucht hätte, eine Stickstoffbestimmung zu machen, es ist wenigstens seit der Analyse des Knallgoldes keine Analyse dieser Art von ihm bekannt gemacht worden. *W.*

Vorschriften, welche ich in meinem Lehrbuche zur Bestimmung der relativen Volume des Kohlenstoffs und Stickstoffs gegeben, habe ich angeführt, dafs man zu Ende der Operation, wenn man alle Luft durch das gebildete Gas ausgetrieben annehmen kann, eine Portion Gas besonders auffangen, messen, und mit Kalihydrat zerlegen soll. Dieses Verfahren wäre, nach Dumas's Bemerkung, unrichtig. Indessen, in den wenigen Fällen, wo ich es anwendete, habe ich es zuverlässig gefunden; zu bemerken ist aber, dafs ich bei allen von mir angestellten organischen Analysen eine weit höhere Temperatur anwende, als Dumas, der nur die Stelle der Röhre, wo das Kupfer liegt, mit Eisenblech umwindet; während bei meinen Versuchen die Temperatur so hoch ist, dafs die ganze Röhre mit Blech umgeben sein mufs, die Zersetzung also weniger in einem allmäligen Uebergang von trockner Destillation zu völliger Verbrennung besteht, für welchen Fall Dumas's Bemerkung allerdings richtig ist.

Der Vollständigkeit wegen, will ich noch erwähnen, dafs Henry und Plisson ihre Methode zur Analyse organischer Körper näher entwickelt haben *). Mit Liebig's und Dumas's Methode verdient sie nicht verglichen zu werden. Ich verweise auf ihre Abhandlung. Weiter unten werde ich Gelegenheit haben, die Resultate ihrer Analysen mit denen Anderer zu vergleichen.

Reifen der Früchte.

Couverchel **) hat über die Vorgänge beim Reifen fleischiger Früchte eine Arbeit unternommen. Nach diesen Versuchen hört der unmittelbare

---

*) Journ. de Pharm. XVII. 437.
**) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 147.

Einfluſs der Pflanze auf die Frucht auf, sobald diese völlig ausgewachsen ist. Der Prozeſs des Reifens geht, ohne daſs die Pflanze dazu beiträgt, in der Masse der Frucht selbst vor sich, und besteht in einer chemischen Wechselwirkung zwischen den Bestandtheilen des Fruchtfleisches, die eben so gut statt findet, wenn die Frucht schon vom Baume getrennt ist, sie mag von Luft oder von sauerstoffgasfreien Gasen umgeben sein, oder sich im luftleeren Raum befinden. Diese Wirkung ist ähnlich der des Klebers auf Stärke, wenn diese in Zucker verwandelt wird. Da aber hier keine Stärke vorkommt, so nimmt er an, daſs das Gummi, welches er Normalgummi nennt, von gleicher Natur wie das Stärkegummi sei, und gibt an, gefunden zu haben, daſs die aus sich klärendem Traubensaft niederfallende Masse mit Jod bläulich werde, und dadurch einen Stärkegehalt verrathe. Er hat einige Versuche angestellt, nach dieser Theorie in den sauren Säften unreifer Früchte, namentlich der Trauben, Zucker hervorzubringen, und findet dadurch seine Ansicht bestätigt. — Das Faulen reifer Früchte besteht, nach seinen Versuchen, in einer Weingährung mit Bildung von Alkohol und Kohlensäuregas, und einer darauf folgenden weiteren Zerstörung der Stoffe. Er konnte nicht finden, daſs dieser Prozeſs in einer sauerstoffgasfreien Atmosphäre aufgehalten werden könne, wie Bérard bei den über denselben Gegenstand angestellten Versuchen angibt (Jahresber. 1823, p. 107.). Seine Angaben scheinen jedoch denen Berard's in der Zuverlässigkeit weit nachzustehen.

Pflanzensäuren. Turner *) hat gezeigt, daſs krystallisirte Oxal-

*) Phil. Mag. and Annals of Phil. IX. 161, X. 348.

säure, wenn sie einer allmälig steigenden Temperatur ausgesetzt wird, zuerst 2 Atome Wasser fahren läſst, und sich dann gröſstentheils ohne Zerstörung sublimirt. Das Sublimat ist $\ddot{C} + \dot{H}$, und zieht an der Luft die weggegangenen Wasseratome wieder sehr schnell an. Die Sublimation geht am besten mit verwitterter Säure in einer Porzellanschaale, über die man zuerst ein feines und dann ein gröberes Filtrirpapier ausbreitet, auf welche man eine eben so groſse Schaale mit kaltem Wasser stellt. Schon bei +100° sublimirt sich etwas Oxalsäure, am stärksten geschieht es aber bei +165° bis 166°, über welche Temperatur hinaus die Säure zersetzt zu werden anfängt *). Nimmt man Säure mit ihrem ganzen Wassergehalt, so beginnt die Zersetzung bei einer weniger hohen Temperatur, jedoch erst über +116°, und ist schon bei +155° völlig eingetreten. Wird dagegen die verwitterte Oxalsäure mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so beginnt die Zersetzung schon wenige Grade über +100°, und ist bei +110° in vollem Gange. Bei +10° sind 100 Th. Wasser mit 6,9 Th. Oxalsäure, mit dem Krystallwasser gewogen, gesättigt. Bei +12° mit 10,5 Th. Von kochendem Wasser wird die krystallisirte Säure nach allen Verhältnissen aufgelöst, weil die Krystalle unter +100° schmelzen. Oxalsäure.

Gay-Lussac **) hat gefunden, daſs krystallisirte Oxalsäure bei +98° schmilzt, daſs sie beim Erhitzen in einer Retorte bei +110° Gas zu ge-

*) Duflos hat diese Versuche wiederholt (N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831., II. 460.) und gibt an, daſs die Sublimation erst bei +132° anfange und am besten bei +180° vor sich gehe, wiewohl dann viel zersetzt werde.

**) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 218.

ben anfängt, und dafs diefs bei +130° in vollem Gange ist. Dabei sublimirt sich nichts, sondern die Säure wird gänzlich zersetzt. Das Gas enthält nicht gleiche Volumen Kohlensäure und Kohlenoxydgas, wie man aus dem Umstand, dafs in diesem Verhältnifs die Gase bei der Zersetzung mit Schwefelsäure erhalten werden, schliefsen sollte; sondern das Gasgemenge besteht auf 11 Theile aus 5 Theilen Kohlenoxydgas und 6 Th. Kohlensäuregas. Dagegen aber ist das überdestillirte Wasser sauer und enthält Ameisensäure, gebildet aus den Bestandtheilen der Oxalsäure und des Krystallwassers. Von 12 Atomen Oxalsäure erhält man 1 Atom Ameisensäure. Zufolge dieser Betrachtungen sieht sich Gay-Lussac veranlafst, die Oxalsäure nicht mehr zu den Pflanzensäuren, sondern zu den Säuren des Kohlenstoffs zu rechnen, und wählt dafür, als passendste Benennung, den Namen Unterkohlensäure. — Dieser Name möchte jedoch nicht anzunehmen sein; die Zusammensetzungsweise der Oxalsäure entspricht nicht der der Unterschwefelsäure, und aufserdem zeigt das Räthselhafte in den starken Verwandtschaften der Oxalsäure, im Vergleich mit denen der Kohlensäure, so wie die vielen Säuren des Kohlenstoffs, die nach einer ganz andern Ordnung zusammengesetzt sind, als die derjenigen Radicale, die nicht als Bestandtheile in die Zusammensetzung der organischen Natur eingehen können, dafs hier die Analogie mangelt.

Acide hypocarbonique.

Oxalsaure Salze.

Döbereiner*) hat gefunden, dafs zweifach oxalsaures Kali, wenn es so lange gelinde erhitzt wird, bis es in neutrales Salz verwandelt ist, eine sehr saure Flüssigkeit gibt, die aus Ameisensäure,

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831., III. 233., II. 90.

Wasser und einer Spur Oxalsäure besteht. Ferner hat er gezeigt, dafs die Auflösungen mehrerer oxalsaurer Metalloxydsalze, welche durch Kochen nicht zersetzt werden, sich durch den Einflufs unmittelbaren Sonnenlichtes zersetzen. Hierher gehören Gemische löslicher Platin- oder Iridiumsalze mit Oxalsäure; es entwickelt sich Kohlensäuregas, und das Metall scheidet sich reducirt ab. Am interessantesten ist das Verhalten des oxalsauren Eisenoxyds. Bei einem geringen Säureüberschufs ist es bekanntlich löslich, während das Oxydulsalz höchst schwerlöslich ist. Wird eine Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd dem Sonnenlicht ausgesetzt, so fängt bald eine Gährung darin an, es entwickelt sich Kohlensäuregas unter Aufbrausen, die Flüssigkeit trübt sich, und es setzt sich oxalsaures Eisenoxydul in kleinen, gelben Krystallkörnern ab. Wenn das Salz gänzlich in Oxydulsalz verwandelt ist, hört die Gasentwickelung auf. Döbereiner hält es für möglich, dafs man durch Zusatz von Oxalsäure und Einwirkung des Sonnenscheins, in einer Auflösung, welche Eisenoxyd enthält, die Menge der letzteren aus der Menge des sich entwickelnden Kohlensäuregases werde bestimmen können.

Oxalsaures Eisenoxydul.

Bei dieser Gelegenheit bemerkt Döbereiner, dafs das oxalsaure Eisenoxydul, welches nach seiner Analyse 2 Atome oder 20,16 Proc. Krystallwasser enthält, bei der trockenen Destillation zuerst dieses Wasser, und darauf nicht reines Kohlensäuregas, sondern ein Gemenge von 3 Th. Kohlensäuregas und 2 Th. Kohlenoxydgas liefere, und ungefähr 39 Proc. eines pyrophorischen Rückstandes hinterlasse, welcher bei seiner Verbrennung Kohlensäure entwickele, und beim Glühen in dem Gefäfse, worin er sich gebildet, Kohlensäuregas und ein Gemenge (Verbindung?) von metallischem Eisen und

Eisenoxydul gebe. Demnach verhält sich das oxalsaure Eisenoxydul anders, als das Nickel- und Kobaltsalz, welche in Metall und Kohlensäure zerfallen. Unstreitig hätten die Zersetzungsproducte des Eisensalzes eine ausführlichere Untersuchung verdient, als Döbereiner darauf verwendet hat.

Weinsäure. Braconnot *) hat unter dem Namen einer isomerischen Modification der Weinsäure eine Substanz beschrieben, die erhalten wird, wenn man Weinsäure für sich in einer Retorte schmilzt, ohne dabei die Temperatur bis zur Zerstörung der Säure zu erhöhen. Es bleiben dann 0,91 vom Gewicht der Säure einer etwas aufgeblähten Masse zurück, die nach dem Erkalten gelb und wie Gummi durchsichtig ist, und sich, so lange sie warm ist, in haarfeine Fäden ziehen läfst. In der Luft wird sie feucht. Sie ist noch sauer, gibt aber mit den Basen Salze, die den weinsauren Salzen nicht mehr ähnlich sind. Mit Kalk gibt sie ein gummiähnliches, nicht lösliches Salz, welches beim Behandeln mit warmem Wasser aufquillt und kleisterartig wird. Eben so mit Talkerde. Mit Kali und Natron gibt sie ebenfalls gummiähnliche Salze. Aber unvollständig mit Kali gesättigt, gibt sie einen Niederschlag, der mit Natron Seignettesalz bildet.

Bei einer von mir begonnenen, aber nicht weiter fortgesetzten vergleichenden Untersuchung über das Verhalten der Weinsäure und der Traubensäure bei der trockenen Destillation, erhielt ich ganz denselben von Braconnot beschriebenen Körper, nur mit etwas anderen Eigenschaften, z. B. dafs er in Wasser aufquoll, und es lange dauerte, bis er sich auflöste. Als er aber aufgelöst war und ich,

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVIII. 299.

zur Abscheidung der noch unveränderten Weinsäure, Kali in kleinen Antheilen nach einander zusetzte und den Weinstein herauskrystallisiren liefs, so fand ich nach einiger Zeit, da ich mich nicht unmittelbar sogleich damit hatte beschäftigen können, die Masse dem Ansehen nach gänzlich in Weinstein verwandelt. — Es ist möglich, dafs hier ein den Phosphorsäuren analoges Verhältnifs statt findet. Dagegen dürfte es wohl nicht als völlig analog mit dem Verhalten zwischen der Weinsäure und der Traubensäure betrachtet werden, und verdient von diesem Gesichtspunkte aus grofse Aufmerksamkeit.

Reagens für Aepfelsäure.

Pfaff*) hat gezeigt, dafs Aepfelsäure, zu welcher man eine Auflösung von Kupferoxyd-Ammoniak tropft, eine schön pistaziengrüne Flüssigkeit gibt, nicht unähnlich der, welche man mit arseniger Säure erhält, und dafs man, vermöge dieser Reaction, die Gegenwart der Aepfelsäure entdecken kann, wenn diese mit Oxal-, Wein-, Citronen-, Phosphor- und Schwefelsäure etc. vermischt ist. Das Kupferoxyd-Ammoniak mufs aber gerade bis zur Sättigung der Säure zugesetzt werden. Die grüne Farbe, welche das Zwiebeldecoct von Kupferoxyd-Ammoniak annimmt, rührt von den darin enthaltenen äpfelsauren Salzen her.

Galläpfelsäure.

Bei der Analyse der Galläpfelsäure, die ich vor längerer Zeit gemacht habe, wendete ich die Krystalle an, die man erhält, wenn die nach einer der gewöhnlichen Methoden dargestellte Säure sublimirt wird. Ich hielt sie für eine von allem anhängenden Gerbstoff gereinigte Säure, da der Rückstand im Sublimationsgefäfs einen Gerbstoffgehalt verrieth.

---

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831., I. 357.

Braconnot *) hat eine Vergleichung zwischen der sublimirten und der nicht sublimirten Säure angestellt, woraus zu folgen scheint, dafs beide nicht derselbe Körper sind, und dafs die sublimirte eine Brenzgalläpfelsäure ist. Er fand, dafs wenn auch die angewendete Galläpfelsäure nicht die Leimauflösung fällt, dieselbe doch von dem bei der Sublimation bleibenden Rückstand gefällt wird, dafs also die Bildung der Brenzsäure mit einer Bildung von Gerbstoff in Verbindung steht. Braconnot's sublimirte Säure röthete das Lackmuspapier, die meinige that diefs nicht. Sie löst sich bei + 13° in 2¼ Th. Wasser auf, während die Galläpfelsäure in ihrem reinen farblosen Zustand dazu 100 Th. braucht. Die Brenzsäure läfst sich nicht ohne Zersetzung umsublimiren. Ihre wäfsrige Lösung zersetzt sich nach einigen Tagen von selbst. Der bemerkenswertheste Unterschied zwischen beiden Säuren besteht jedoch darin, dafs die Brenzsäure, mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd vermischt, augenblicklich zerstört wird, unter Abscheidung von freier Schwefelsäure, und Bildung von schwefelsaurem Eisenoxydul und einer braunen organischen Substanz, die, nach freiwilliger Verdunstung des Gemisches, sich vermittelst Alkohols eisenfrei, aber schwefelsäurehaltig ausziehen läfst, und eine Art Gerbstoff ist, welcher die Leimsolution stark fällt. Mit schwefelsaurem Eisenoxydul dagegen bringt die brenzliche Säure die gewöhnliche, schwarzblaue Reaction hervor. Diefs ist der Grund, warum, wenn nur sehr wenig von einem Eisenoxydsalz in die Auflösung der Säure getropft wird, diese Reaction ebenfalls entsteht, in Folge der Wirkung des unzerstörten

---

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 206.

Theiles der Säure auf das gebildete Oxydulsalz. Die Brenzsäure zersetzt im Augenblick salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxydul unter Reduction des Metalles. Gewöhnliche Galläpfelsäure gibt mit Eisenoxydsalzen Schwarzblau, fällt oder verändert die Oxydulsalze nicht, und wird von salpetersaurem Silberoxyd nicht getrübt, woraus jedoch nach einiger Zeit das Silber metallisch niederfällt. Salpetersaures Quecksilberoxydul wird rothgelb gefällt und wird allmälig schmutziggrün. Die Brenzsäure wird von concentrirter Schwefelsäure nicht gefärbt oder zersetzt; die gewöhnliche färbt die Schwefelsäure purpurroth, kann aber durch Wasser niedergeschlagen werden. In der Wärme verwandelt die Schwefelsäure die letztere in Humus, aber nicht in Gerbstoff. Brenzgalläpfelsaure Thonerde ist ein in Wasser lösliches Salz, welches sich in der Wärme trübt und beim Erkalten wieder klärt; auch kann es krystallisirt erhalten werden. Galläpfelsaure Thonerde verhält sich ungefähr ebenso. Aus Brenzgalläpfelsäure und Gerbstoff läfst sich die gewöhnliche Galläpfelsäure nicht darstellen.

Pectin und Gallertsäure.

Braconnot *) hat über die gelatinirende Substanz der Fruchtgeléen eine Untersuchung angestellt. Nach der Entdeckung der Gallertsäure hielt man jene Substanz für diese Säure. Nun aber hat er gefunden, dafs sie nicht Gallertsäure, sondern eine eigene, nicht saure Substanz ist, die er Pectin nennt (von πηκτις, Coagulum), und die bei der geringsten Behandlung mit Alkali (Ammoniak ausgenommen) in Gallertsäure verwandelt wird. Da bei der Bereitung dieser Säure Alkali angewendet wird, so sieht es aus, als wäre sie stets ein Pro-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 266.

duct der Bereitungsmethode; Braconnot glaubt jedoch, daſs sie zuweilen schon in der Pflanze selbst gebildet enthalten sei, und hat angeblich gallertsauren Kalk in verschiedenen Rinden, und gallertsaures Kali in Ballota nigra und foetida gefunden.

Das Pectin ist, nebst Zucker, Pflanzensäuren und Pflanzenleim, in dem Safte fleischiger Früchte aufgelöst enthalten. Wird der ausgepreſste Saft filtrirt und mit Alkohol vermischt, so fällt das Pectin nieder, entweder sogleich, oder es gelatinirt der Saft, wenn der Alkoholzusatz zu geringe war, nach einem oder zwei Tagen; man bringt es auf das Filtrum, wäscht es mit verdünntem Alkohol aus und trocknet es. Es ist dann halbdurchscheinend und sieht wie Hausenblase aus. Es hat keinen oder nur einen faden Geschmack. Es röthet nicht Lackmuspapier, und leimt nicht wie arabisches Gummi. Bei der trockenen Destillation gibt es die gewöhnlichen ammoniakfreien Producte, und hinterläſst eine Kohle, welche beim Verbrennen eine Asche gibt, die aus einem Gemenge von kohlensaurem mit schwefelsaurem und phosphorsaurem Kalk und etwas Eisenoxyd besteht. (Dabei kann man fragen, als was war der kohlensaure Kalk im Pectin enthalten; hatte er Theil daran, daſs das Pectin nicht sauer reagirte?) In Wasser quillt es auf. Mit 100 Theilen Wassers gibt es einen Kleister, mit noch mehr Wasser eine gelatinöse Flüssigkeit. In kochendem Wasser quillt es nicht so gut, wie in kaltem. Enthält das Wasser ein wenig Alkohol, so löst es im Kochen ein wenig Pectin auf, welches beim Erkalten niederfällt. In mehreren dieser Eigenschaften gleicht es dem Pflanzenschleim; mit Salpetersäure gibt es Schleimsäure, Oxalsäure und Spuren von Welter's Bitter. Seine gelatinirende Auflösung in Wasser wird von

Säuren nicht coagulirt. Wird sie aber mit Salzsäure erhitzt, so wird das Gemische roth, und es bildet sich eine in Ammoniak unlösliche rothflekkige Substanz. Wird Pectin mit kaustischem Kali, Natron, Baryt oder Kalk versetzt, so entsteht ein gallertsaures Salz. Von Ammoniak wird es nicht verändert. Kohlensaures Kali erzeugt damit Gallertsäure; kohlensaures Natron aber nicht. Einkochen mit reiner Talkerde zur Trockne scheint ebenfalls Gallertsäure hervorzubringen. Die wäfsrige Lösung des Pectins wird von den Baryt-, Strontian- und Beryllerdesalzen, so wie von den Salzen von Quecksilberoxydul, Blei-, Kupfer-, Nickel-, Kobalt- und Eisenoxyd gefällt oder coagulirt. Sie wird nicht coagulirt von den Kalk- und Thonerdesalzen, von den Chloriden, von Platin und Quecksilber, von salpetersaurem Silberoxyd, von den Salzen von Eisenoxydul, Manganoxydul, Zinkoxyd, von Brechweinstein, von kieselsaurem oder chromsaurem Kali, und nicht vom Gerbstoff.

Diese Untersuchung läfst inzwischen noch viel zu wünschen übrig, in Betreff des Verhältnisses, in dem Pectin und Gallertsäure zu einander stehen; vielleicht ist das Pectin nur ein saures Salz von Gallertsäure mit Kalk, oder noch einer andern Basis. Braconnot hat den im Safte befindlichen Pflanzenleim untersucht, da er aber dabei nicht berücksichtigte, denselben mit den Verbindungen der bekannten Pflanzenleimarten mit Pflanzensäuren zu vergleichen, sondern ihn als einen eigenthümlichen animalisch-vegetabilischen Körper betrachtete, so hat diese Untersuchung keine entscheidende Resultate gegeben. Er hat zu zeigen gesucht, dafs diese Fruchtsäfte nicht gähren, ohne Pflanzenleim und Pectin zugleich zu enthalten, und dafs keine dieser Substan-

zen für sich in einer Zuckerlösung Gährung zu veranlassen vermag, während sie zusammen dieselbe sehr schnell bewirken, und wobei das Pectin zerstört wird. Ausgegohrner Johannisbeersaft erregt keine Gährung. Aber die gegohrne Flüssigkeit bekommt in der Luft eine Haut, die abgenommen werden kann und wie die beste Hefe wirkt.

Kaffesäure u. Kaffegerbstoff.

In dem Kaffe hat Pfaff *) eine eigene Säure, begleitet von einem eigenen Gerbstoff, gefunden. Bekanntlich hatte Runge früher gefunden, dafs ein Kaffeaufgufs von Bleizucker, und wenn diefs aufgehört hat, von Bleiessig gefällt wird, in welchen Niederschlägen Runge eigene, dem Gerbstoff ähnliche Säuren fand. Pfaff hat dieses Verhalten näher untersucht, und hat eine eigene Säure, von ihm Kaffesäure genannt, entdeckt. Man kocht zerstofsene frische Kaffebohnen mit Wasser, filtrirt und fällt das Decoct mit neutralem essigsauren Bleioxyd. Nachdem der Niederschlag abgeschieden ist, wird die Flüssigkeit mit Bleiessig ausgefällt, und dieser Niederschlag besonders genommen. Der erste enthält viel Kaffesäure mit weniger Gerbstoff, und der letztere meist Gerbstoff und wenig Säure, beide mit Bleioxyd verbunden.

Diese Niederschläge werden gut ausgewaschen und in Wasser durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt; worauf die entstandene Auflösung zur Syrupsconsistenz abgedampft wird. Vermischt man sie nun mit einem gleichen Volumen Alkohol, so scheidet sich, besonders aus dem zuerst erhaltenen Niederschlag, eine voluminöse, pulverförmige Masse in Menge ab, die mit Alkohol ausgewaschen und getrock-

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831, II. 31.

trocknet wird. Sie stellt alsdann ein feines, weiſses Mehl dar, welches Kaffesäure ist, verunreinigt durch etwas kaffesaure Kalkerde, Talkerde, Thonerde und Eisenoxyd. Durch Auflösung in kochendem Wasser kann sie von diesen befreit werden, indem dabei diese Substanzen, in basische Salze verwandelt, als ein grünliches Pulver zurückbleiben. Pfaff gibt nicht an, wie sich diese Lösung beim Abdampfen verhält, oder wie sie schmeckt; er sagt aber, daſs sie Lackmuspapier stark röthe. Er führt übrigens an, daſs er die Basen auch durch Zusatz von etwas Schwefelsäure und Ausziehung der Kaffesäure mit Alkohol entfernt habe, indem dabei die schwefelsauren Salze ungelöst bleiben. Wie einem Ueberschuſs von Schwefelsäure vorgebeugt wurde, ist nicht angegeben. Die Alkoholsolution hinterlieſs beim Verdunsten die Kaffesäure in durchscheinenden, schwach braungefärbten Blättern. Der Hauptcharakter dieser Säure ist, daſs sie, wenn sie sich zufolge einer gelinde erhöheten Temperatur zersetzt, den eigenthümlichen aromatischen Geruch des gebrannten Kaffe's verbreitet, den Schrader durch Erhitzen der einzelnen Bestandtheile des Kaffe's vergebens hervorzubringen suchte. Sie bläht sich dabei nicht auf, und hinterläſst beim Verbrennen keine Asche. — Die Auflösung dieser Säure zersetzt sich leicht und wird braun; ihre Verbindungen mit den Alkalien werden ebenfalls braun, krystallisiren nicht, sondern trocknen zu hornartigen Massen ein. Baryt- und Kalkwasser bewirken darin gelbliche, in Salpetersäure lösliche Niederschläge. Eisenoxydsalze werden von Kaffesäure nicht verändert. Sie fällt die Eiweiſslösung, aber der Niederschlag wird nicht grün. Pfaff fand diese Säure aus Kohlenstoff 29,1, Wasserstoff 6,9, Sauerstoff 6,4 zusammengesetzt. Er gibt an, daſs sie beim Erhitzen

23 Proc. Wasser abgeben könne, man findet aber nicht bestimmt, ob die Analyse mit der Säure gemacht wurde, bevor oder nachdem sie ihr Wasser verloren; auch ist ihre Sättigungscapacität nicht bestimmt.

Der Kaffegerbstoff bleibt bei der Fällung der Kaffesäure im Alkohol aufgelöst, und wird nach dem Verdunsten der Flüssigkeit als eine extractartige Masse erhalten. 6 Pfund Kaffebohnen geben 4 Unzen. Er ist braun und schmeckt zugleich sauer und zusammenziehend, ohne alle Bitterkeit; er ist löslich in Wasser, und in wasserfreiem Alkohol nach allen Verhältnissen, auch in Aether. Eisensalze färbt er grün, mit Kupfersalzen gibt er einen schön pistaziengrünen, in Ammoniak löslichen Niederschlag; weinsaures Antimonoxydkali wird davon nicht gefällt, auch nicht die Leimauflösung, wohl aber Eiweifs, wobei die überstehende Flüssigkeit allmälig grün wird. Mit den Alkalien gibt er nicht krystallisirbare, in Alkohol nicht lösliche Verbindungen. Mit den alkalischen Erden gibt er gelbe, basische, unlösliche Verbindungen. Von Salpetersäure wird er in Gerbstoff verwandelt.

Säure in Fumaria officinalis.

Winkler *) hat in einem alten Extract von Fumaria officinalis eine körnige Krystallisation von einem schwerlöslichen Kalksalz gefunden, welches, nach Abwaschung des Extracts mit kaltem Wasser, in seinem 30fachen Gewicht kochenden Wassers aufgelöst und mit 0,55 seines Gewichts krystallisirter Oxalsäure zersetzt wurde, wodurch oxalsaurer Kalk und eine saure Flüssigkeit entstand, aus welcher sich nach dem Einkochen eine braune Krystallisation von feinen Nadeln absetzte, die durch Sublimation schneeweifs erhalten wurden. Diese Säure,

*) Buchner's Repertorium, XXXIX. 48.

die Winkler *Fumariasäure* nennt, ist geruchlos, in der Luft unveränderlich und von rein saurem Geschmack. Sie sublimirt sich, ohne vorher zu schmelzen; die Dämpfe reizen stark die Augen, und condensiren sich theils in langen Nadeln, theils in Flokken. Die reine Säure hinterliefs keinen Rückstand. Sie läfst sich entzünden und verbrennt mit blafsblauer Flamme. In Wasser ist sie nicht besonders leicht löslich; sie braucht davon doppelt so viel, als ein gleiches Gewicht Bernsteinsäure. Von wasserfreiem Alkohol und Aether wird sie in Menge aufgelöst, und krystallisirt daraus beim Verdunsten. Von concentrirter Salpetersäure und von kalter Schwefelsäure wird sie nicht zersetzt. Mit Kali, Natron und Ammoniak gibt sie krystallisirende Salze. Diese Salze fällen die neutralen Auflösungen von Kupferoxyd, Bleioxyd, Eisenoxyd, Quecksilberoxyd und Silberoxyd. Der Bleiniederschlag ist etwas löslich und zeigt sich anfänglich nicht. Der Kupferniederschlag ist hellblau. Er möchte sich zur Abscheidung der Säure aus dem ersten Extract eignen. Es wollte übrigens nicht glücken, diese Säure aus dem im frischen Extract gebildeten pulverförmigen Absatz abzuscheiden. Es ist zu erinnern, dafs diese Säure bereits von Peschier gefunden zu sein scheint. (Jahresb. 1832, p. 232).

Säure in Semen Cinae.

Im Semen Cinae hat Kahler *) eine eigene krystallisirende Säure gefunden. Sie gibt mit Kali ein krystallisirendes Salz. Sie ist im Aetherextract von Sem. Cinae enthalten, und läfst sich mit Wasser daraus ausziehen.

Vegetabilische Salzbasen.

Ein Theil der vegetabilischen Salzbasen, von denen Liebig die im vorigen Jahresb., p. 228., an-

*) Brandes Archiv, XXXV. 218.

Erneuerte Analysen.

geführten umsichtsvollen Analysen angestellt hat, sind von Neuem von Henry und Plisson*) analysirt worden, mit folgenden Resultaten:

	Morphin.	Chinin.	Cinchonin.	Strychnin.	Brucin.
Kohlenstoff	70,52	74,55	78,88	76,40	70,48
Wasserstoff	7,99	8,43	8,88	7,88	7,81
Stickstoff	4,79	8,30	9,35	7,50	6,79
Sauerstoff	16,70	8,72	2,89	8,22	14,92

Bei Vergleichung derselben mit denen von Liebig findet man sie in mehreren Punkten wesentlich davon abweichend.

Brande**) hat das Verhalten der vegetabilischen Salzbasen in der electrischen Säule untersucht. Er fand, dafs sie für sich nicht zersetzt werden, und im Quecksilber, als negative Leiter, nichts absetzten. Ihre Salze werden, wie andere Salze, in Säure und Basis zersetzt, doch ist diefs nicht so ausgezeichnet, dafs man sich in gerichtlich-medicinischen Untersuchungen der electrischen Säule zu ihrer Entdeckung oder Abscheidung bedienen könnte.

Morphin und Narcotin.

Duflos***) hat bemerkt, dafs zweifach kohlensaures Kali aus der Opiumauflösung das Narcotin, und nicht das Morphin fällt, und hat hierauf eine Bereitungsmethode beider gegründet. Das Morphin wird folgendermafsen erhalten: 4 Pfund in kleine Stücke zerschnittenes Opium werden 3 Mal nach einander mit hinreichend kaltem Wasser macerirt, und der Rückstand ausgeprefst. Die erhaltene Lösung wird filtrirt, und alsdann $\frac{1}{2}$ Pfund zweifach kohlensaures Kali ohne Hülfe von Wärme darin aufgelöst. Der dabei gebildete Niederschlag wird

*) Journ. de Pharm. XVII. 453.

**) Journ. of the Royal Institution, I. 250.

***) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 105 u. 217.

abfiltrirt, und die klare Flüssigkeit hierauf so lange gekocht, bis alles Kalisalz in neutrales Salz verwandelt ist. Die Flüssigkeit läſst man alsdann 24 Stunden lang ruhig stehen, während dessen das Morphin in schmutzig weiſsen Krystallen herauskrystallisirt, die man mit heiſsem Wasser abwäscht. Durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure wird es gereinigt; man vermischt die Auflösung mit Alkohol, so daſs alles zusammen 9 Pfund ausmacht, und schlägt mit kaustischem Ammoniak in geringem Ueberschuſs nieder. Nach 24 Stunden hat sich alles Morphin in Krystallen abgesetzt, die man nochmals derselben Operation unterwirft, um sie vollkommen farblos zu erhalten. Es beträgt 4 Unzen. Aus den spirituösen Flüssigkeiten, die man mit einer Säure genau neutralisirt und zur Wiedergewinnung des Alkohols destillirt, setzt sich dann noch ein wenig Morphin ab.

Nach Duflos braucht das Morphin ungefähr 400 Th. kochendheiſsen, und 1000 Th. kalten Wassers zur Auflösung. Ferner fand er, daſs 100 Th. Weingeist von 0,83 im Kochen 7,5 Th. Morphin auflösen, wovon beim Erkalten wieder 2,5 herauskrystallisiren. Es ist in Aether unlöslich. Er fand, daſs eine kalte Auflösung von Morphin in Wasser augenblicklich in Goldchlorid-Auflösung eine blaue Farbe hervorbringt, die sich noch nach 24 Stunden erhielt. In Eisenchlorid dagegen brachte sie keine Farbenänderung hervor, es fiel nur nach einiger Zeit etwas Eisenoxyd nieder. Dagegen aber gab die Lösung in Alkohol, zu Eisenchlorid gemischt, Blau. Der Unterschied in dem Verhalten dieser beiden Auflösungen liegt nur darin, daſs die wäſsrige Lösung zu wenig Morphin enthält, um die Reaction hervorzubringen. Kaustisches Ammoniak von 0,97 spec. Gewicht löste $\frac{1}{117}$ seines Gewichts Morphin auf, wel-

ches beim Verdunsten wieder krystallisirte. Von kaustischem Kali wird es in Menge aufgelöst, die Lösung färbt sich braun und wird immer dunkler. Concentrirte Schwefelsäure löst es schnell und ohne Farbe auf. Im Uebrigen bemerkt er, dafs die neutralen Morphinsalze von zweifach kohlensauren Alkalien gefällt werden, was nicht der Fall sein soll, wenn sie, wie in der Opiuminfusion, freie Säure enthalten.

Das Narcotin erhält man aus dem mit Wasser ausgezogenen Opium, so wie aus dem mit zweifach kohlensaurem Kali gebildeten Niederschlag, wenn diese mit Alkohol von 80 Proc. so lange ausgezogen werden, als sich noch etwas auflöst, worauf man $\frac{1}{2}$ oder $\frac{2}{3}$ vom Alkohol abdestillirt und den noch kochendheifsen Rückstand auf ein flaches Gefäfs ausgiefst. Nach 24 Stunden hat sich daraus das Narcotin abgesetzt, welches man mit kaltem Spiritus abwäscht und zum Umkrystallisiren in kochendem Alkohol auflöst.

Das Narcotin ist in kochendem Wasser ganz unlöslich. 100 Th. 85procentiger Alkohol lösen im Kochen 5 Th. auf, wovon 4 Th. beim Erkalten herauskrystallisiren. 100 Th. Aether von 0,735 lösen im Kochen 2,1 Th. Narcotin auf, wovon wieder 1,33 beim Erkalten herauskrystallisiren. Von kaustischem Ammoniak oder Kali wird es nicht aufgelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe leicht auf und färbt sich dadurch schön roth. Diese Lösung wird nicht von Wasser gefällt; das Narcotin ist dabei zerstört worden. In verdünnter Säure aufgelöst, zur Trockne verdunstet und gelinde erhitzt, wird die Masse grün. Eine gesättigte Lösung von Narcotin in einer verdünnten Säure gibt in Goldchlorid einen hellgelben, nach einiger Zeit grünwerdenden Niederschlag; in Platinchlorid einen käsigen, hellgelben, in

überschüssiger Säure löslichen, und in Quecksilberchlorid einen weifsen Niederschlag, von welchem letzteren Duflos angibt, dafs er nur Narcotin sei. Von Galläpfelinfusion wird es stark gefällt. Auch von zweifach kohlensaurem Kali, aber nicht so vollständig, dafs nicht beim Erhitzen der gefällten Lösung von Neuem ein kleiner Niederschlag entstände.

Ob das Narcotin die Eigenschaften einer Basis habe oder nicht, darüber sind die Meinungen getheilt gewesen. Mehrere Verfasser haben sie gänzlich geläugnet. Durch einige Versuche von Robiquet *) werden sie jedoch unzweifelhaft dargelegt. Er leitete Salzsäuregas über kaltes Narcotin; das Gas wurde unter Wärmeentwickelung absorbirt, und es entstand ein trocknes, salzsaures Narcotin, das zwar auf freie Säure reagirte, aber nicht sauer schmeckte. Es konnte in Wasser aufgelöst und im Wasserbade zur Trockne verdunstet werden, ohne die Säure zu verlieren. Dasselbe war der Fall, als liquide Salzsäure mit Narcotin gesättigt wurde. 1 Th. concentrirte Schwefelsäure, mit Wasser verdünnt, löste 8 Th. Narcotin auf. Die Verbindung hatte allen sauren Geschmack verloren, und erhielt sich unverändert, als das Wasser durch Verdunsten vermindert wurde. Die Essigsäure dagegen kann sich nicht in Verbindung mit Narcotin erhalten. Sie löst es zwar auf, aber beim Verdunsten geht die Säure weg und das Narcotin krystallisirt. Schwefelsaures und salzsaures Narcotin werden durch Eintrocknen gummiartig, und sind nachher in Wasser wieder vollständig löslich.

Strychnin u. Brucin.

Duflos **) hat ferner Mehreres über die Be-

*) Journ. de Pharm. XVII. 673.
**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph., 1831. II. 68.

reitung des Strychnins und Brucins aus Krähenaugen, über ihre Scheidung und ihr übriges Verhalten angegeben, worüber das Einzelne in seiner Abhandlung nachzusehen ist. Er findet einen 70procentigen Alkohol als das beste Lösungsmittel für Strychnin; derselbe nimmt 0,05 seines Gewichtes davon auf. Das Brucin scheidet er davon durch Auskochung des Strychnins zuerst mit wasserfreiem Alkohol, welcher das meiste Brucin aufnimmt, und darauf durch Kochen mit Wasser, bis die erkaltete Flüssigkeit von einigen Tropfen rauchender Salpetersäure nicht mehr braun gefärbt wird. Diese Reaction ist so empfindlich, dafs sie noch entsteht, wenn die Flüssigkeit nur $\frac{1}{12000}$ ihres Gewichts Brucin enthält.

Robiquet*) gibt an, das Strychnin könne sich mit Kalkerde verbinden und bilde damit lange, biegsame, feine Krystallfasern. Diese Angabe möchte jedoch einer genaueren Prüfung bedürfen.

Liebig**) hat das schwefelsaure Strychnin untersucht, und hat gefunden, dafs es wasserfrei erhalten werden kann, so dafs also die im vorigen Jahresbericht, p. 232., geäufserte Vermuthung, dafs die Sauerstoffsalze der vegetabilischen Salzbasen 2 Atome Wasser enthalten, kein allgemein geltendes Gesetz zu sein scheint. In lufttrocknem schwefelsauren Brucin fand er 10,2 Proc. Wasser, d. h. 4 Atome, in dem in der Wärme getrockneten dagegen nur 5,32 Proc. oder 2 Atome.

Chinin und Cinchonin.

Duflos***) gibt über das Chinin und Cinchonin einige Berichtigungen und Zusätze zu den

*) Journ. de Pharm. XVII. 102.
**) Poggend. Annalen, XXI. 487.
***) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. II. 304.

Angaben über ihr Verhalten an. Das Chinin schmilzt bei + 120° und verliert dabei 4½ Proc. Wasser. Alkohol von 90 Proc. löst im Kochen ungefähr sein halbes Gewicht davon auf und setzt beim Erkalten nichts ab. Die klebrige Masse, die sich angeblich beim Erkalten absetzen soll, ist ein unreines Gemenge der beiden Basen mit einer harzigen Substanz (d. i. Sertürner's Chinoiden). Beim langsamen Verdunsten des Alkohols krystallisirt das Chinin in kleinen, perlmutterglänzenden, warzenförmigen Gruppen. Von kaustischem Alkali wird es nicht aufgelöst, es vermindert vielmehr das Lösungsvermögen des Wassers.

Das Cinchonin schmilzt bei + 165°, ohne sich zu färben oder zu zersetzen, verliert dabei nichts an Gewicht, und erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Beim Schmelzen sublimirt sich etwas davon in benzoësäureähnlichen Krystallen; erst bei höherer Temperatur wird es zersetzt. Von kaustischen Alkalien und deren zweifach kohlensauren Salzen wird es aufgelöst.

Zur Prüfung der Chinarinde bedient sich Duflos eines Verfahrens, welches mir alle Aufmerksamkeit zu verdienen scheint. Er zieht z. B. 1 Drachme fein gepulverte Chinarinde mit 1 Unze Wasser und ½ Drachme concentrirter Essigsäure aus, entweder in einer Extractionspresse, oder durch einige Minuten langes Kochen; nachdem diefs mit neuer Flüssigkeit nochmals wiederholt worden ist, wird filtrirt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet, und, wenn die Masse noch sauer ist, diese wieder aufgelöst und nochmals abgedampft, so dafs alle Essigsäure weggeht. Der Rückstand wird hierauf mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, die Auflösung durch Blutlaugenkohle filtrirt, wodurch sie farblos wird,

und alsdann mit einer verdünnten, von überschüssiger Salzsäure befreiten, tropfenweise zugesetzten Lösung von Platinchlorid gefällt, so lange noch eine Trübung entsteht, worauf der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und gewogen wird. Er entspricht seinem halben Gewicht Chinabasen. Auf diese Weise wurden von einer Drachme Chinarinde folgende Quantitäten Doppelsalz in Gran erhalten:

	Ch. fusca.	Ch. rubra.	Ch. regia.
Vers. 1.	5,25	6,50	5,75
— 2.	5,20	6,75	5,70
— 3.	5,20	6,50	5,40.

Diese Doppelsalze hat er von jeder Basis besonders untersucht.

Das Chinindoppelsalz ist in trockner Form ein krystallinisches Pulver von pomeranzengelber Farbe, löslich in 120 Th. kochenden und in 1500 Th. kalten Wassers. Die Lösung röthet das Lackmuspapier. 85procentiger Alkohol nimmt im Kochen kaum $\frac{1}{2000}$ auf. Beim Glühen gibt es zuerst Salzsäure, schwärzt sich dann und hinterläfst zuletzt Platinschwamm. Die Analyse gab 44,64 Chinin, 25,80 Platin, 28,4 Chlor (Verlust 1,16). Diese Zahlen entsprechen 1 Atom salzsaurem Chinin und 1 Atom Platinchlorid ohne Wasser $= qu\,\text{H}\text{Cl} + \text{Pt}\text{Cl}^2$. Das Cinchoninsalz ist blasser. Es bedarf 500 Theile kochenden Wassers zur Auflösung; beim Erkalten schlägt sich die Hälfte nieder. Im Uebrigen verhält es sich wie das Chininsalz. Die Analyse gab 43,48 Cinchonin, 26,80 Platin, 29,20 Chlor (0,52 Verlust), was $= c\,\text{H}\text{Cl} + \text{Pt}\text{Cl}^2$ entspricht.

Entdeckung von Cinchonin in schwefelsaurem Chinin.

Kindt *) hat folgende Methode zur Entdekkung der Gegenwart von schwefelsaurem Cinchonin

*) Brandes Archiv, XXXVI. 254.

im Chininsalz angegeben. Man zerreibt 1 Gran vom Salze, schüttet es in ein Probirglas, und gieſst 1 Drachme Aether darauf, womit man es umschüttelt; alsdann mischt man 1 Drachme Ammoniak zu und schüttelt wohl um. Wenn sich die Flüssigkeiten wieder scheiden, findet man die Scheidungslinie rein, wenn das Salz frei von Cinchonin war; aber die geringste Menge Cinchonin im Salz setzt sich deutlich erkennbar auf der Grenze zwischen beiden Flüssigkeiten ab.

Bromwasserstoffsaures Cinchonin m. Quecksilbercyanid.

Caillot*) hat eine Verbindung von Quecksilbercyanid mit bromwasserstoffsaurem Cinchonin entdeckt. Dieses Salz schlägt sich nieder, wenn man eine Lösung von bromwasserstoffsaurem Cinchonin zu einer Lösung des Cyanids mischt. Es ist in Wasser und Alkohol wenig löslich, und schmeckt sowohl nach Quecksilber als nach Cinchonin. Es schmilzt schon wenige Grade über dem Kochpunkt des Wassers, und sieht nach dem Erkalten wie ein durchsichtiger hellgelber Firniſs aus. Bei der Analyse wurden aus 100 Th. Salz 38 Th. Schwefelquecksilber und 26 Th. Cinchonin erhalten, was 41,4 Quecksilbercyanid und 39,3 bromwasserstoffsaurem Cinchonin entspricht. Hier wäre also ein Verlust von 19,3 Proc. Die relativen Gewichte des Cinchonins und des Quecksilbers verhalten sich übrigens wie 1 Atom vom ersteren zu 2 At. des letztern, und nahe vollkommen so, als enthielte die Verbindung 2 Atome Quecksilberbromid, verbunden mit 1 Atom bromwasserstoffsauren Cinchonin.

Corydalin.

Nach Wackenroder**) findet sich das Corydalin auch in der Wurzel von Corydalis fabacea

*) Journ. de Pharm. XVII. 356.
**) Kastner's N. Archiv, II. 427.

Pers., welche man zuweilen in den Apotheken unter dem Namen Radix Aristolochiae fabaceae findet.

Atropin und Hyoscyamin.

Nach Brandes's *) Angabe erhält man durch Destillation der Folia belladonnae oder Hyoscyami mit Wasser und Kalkhydrat ein Destillat, welches, aufser dem Geruch nach Ammoniak, den eigenen narkotischen Geruch der Pflanze besitzt. Durch Sättigung mit Salzsäure verschwindet aller Geruch. Nachdem man die gesättigte Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft hat, behandelt man den Rückstand mit wasserfreiem Alkohol, wobei der Salmiak ungelöst bleibt; die Alkohollösung gibt beim Abdampfen einen gelben, zähen Rückstand, den man mit etwas Wasser und Kalkhydrat destillirt. Das Destillat reagirt alkalisch und besitzt in hohem Grade den Geruch der frischen Pflanze; es ist giftig, zersetzt sich aber leicht durch Einwirkung der Luft, so dafs die anfangs wasserklare Flüssigkeit sich bald braun zu färben anfängt.

Coniin.

Der bisher vergebens gesuchte giftige Stoff in Conium maculatum ist nun von Geiger entdeckt worden **); er ist eine flüchtige Salzbasis, analog der im Taback. Geiger nennt ihn Coniin. Er findet sich in der gröfsten Menge in den reifen und den unreifen Samen und den Blüthentheilen; auch in den frischen Pflanzen ist er enthalten, die jedoch beim Trocknen den gröfsten Theil davon verlieren, während er sich in den Samen ziemlich wohl erhält. 6 Pfund frischer oder 9 Pfund trockner Samen geben nahe eine Unze, während man von 100 Pfund frischer Pflanze kaum 1 Drachme bekommt. — Das

---

*) Buchner's Repertorium, XXXVII. 118.

**) Geiger's u. Liebig's Magazin, XXXV. 72. 259; und XXXVI. 159.

Coniin wird am besten auf folgende Weise dargestellt: Der reife oder unreife Samen, und die Theile, worauf er sitzt, werden so lange mit Wasser und kohlensaurem Kali, welches mit Kalkhydrat vermischt ist, destillirt, als noch das Wasser riechend übergeht. Das Destillat wird mit Schwefelsäure gesättigt, bevor es sich noch hat färben können. Ein darauf schwimmendes flüchtiges Oel, welches kein Coniin enthält, wird abgeschieden. Die Lösung wird bei gelinder Wärme zur Syrupsdicke abgedampft, wobei sie sich braun färbt. Dieser Rückstand, welcher schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Coniin, und Producte von der durch den Einflufs der Luft bewirkten Zersetzung des letzteren Salzes enthält, wird mit einem Gemische von 3 Th. wasserfreien Alkohol und 1 Th. Aether behandelt, welches das schwefelsaure Coniin auflöst und das Ammoniaksalz zurückläfst. Das Lösungsmittel wird abdestillirt, und der Rückstand mit Wasser vermischt, worauf man ihn im Wasserbade eindampft, bis aller Alkohol verdunstet ist und die Masse nach Conium zu riechen anfängt. Die syrupdicke Masse wird nun in einer Retorte mit Kalihydrat vermischt, und in einem Bade von Chlorcalciumlösung das Coniin abdestillirt. Zuerst geht eine dünne Flüssigkeit über, die eine Lösung von Coniin in Alkohol ist. Sobald sich diese zu trüben anfängt, wird die Vorlage gewechselt; sie mufs vollkommen trocken und künstlich abgekühlt sein. Das nun Uebergehende theilt sich in zwei Schichten. Die obere ist ölartig und besteht aus Coniin, welches Wasser aufgelöst enthält; die untere ist eine gesättigte Lösung von Coniin in Wasser. Nachdem die Masse in der Retorte fast trocken geworden ist, wird wieder Wasser und etwas Kalihydrat zugesetzt und von Neuem destil-

lirt, auf welche Weise man die Destillation noch mehrere Male zu wiederholen haben kann, ehe alles Coniin übergegangen ist.

Der ölige Theil davon wird alsdann in einer anderen Retorte so lange mit Chlorcalcium versetzt, als man dieses erweichen und aufgelöst werden sieht, worauf man destillirt. Nun geht das Coniin wasserfrei und farblos über. Dabei entwickelt sich viel Ammoniak von zersetztem Coniin, welches eine braune, harzige Masse zurückläfst. Um es vom Ammoniak zu befreien, kann es nochmals für sich destillirt werden, wobei jedoch stets wieder etwas zersetzt wird. In luftleeren Gefäfsen destillirt es ganz unverändert über.

Das Coniin ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, die auf Papier einen verschwindenden Fettflecken macht. Es hat einen eigenthümlichen, durchdringenden, ekelhaften Geruch, der in der Entfernung einige Aehnlichkeit mit dem von Rattenurin hat und dem vom Conium gleicht, in der Nähe aber anders ist, die Augen zum Thränen reizt und Schwindel verursacht; es hat einen scharfen, tabackartigen Geschmack. Es ist sehr giftig und bedeutend mehr als seine Salze. Es bewirkt Erweiterung der Pupille. Sein spec. Gewicht ist 0,89. Es siedet bei +150°, und destillirt dem gröfsten Theil nach unzersetzt über. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich noch leichter. Es brennt wie ein flüchtiges Oel. Auf Reactionspapier wirkt das wasserfreie Coniin nicht, sobald aber Wasser hinzukommt, reagirt es alkalisch, selbst auf Rhabarberpapier. Zu Wasser zeigt das Coniin ein ganz eigenthümliches Verhalten. Bei + 15° nimmt es, ohne seine ölige Beschaffenheit zu verlieren, ungefähr $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Wasser auf, und um so mehr davon, je niedriger die Temperatur ist, so dafs es

bei — 5° mehr als das gleiche Gewicht aufnimmt. Bei Erhöhung der Temperatur scheidet sich in gleichem Grade das Wasser wieder ab, so daſs ein wasserhaltiges Coniin stets durch Erwärmen, selbst schon durch Erwärmen mit der Hand, getrübt, und beim Abkühlen wieder klar wird. Dagegen, um sich in Wasser aufzulösen, braucht 1 Th. Coniin 100 Th. Wassers. Mit wasserfreiem Alkohol vermischt es sich nach allen Verhältnissen, und seine Löslichkeit in Wasser wird durch Alkohol in dem Grade vermehrt, daſs 1 Th. Coniin, in 4 Th. Alkohol gelöst, von Wasser nicht mehr getrübt wird. In Aether, Terpenthinöl und Mandelöl ist das Coniin leicht löslich. Es läſst sich unverändert aufbewahren bei abgehaltenem Luftzutritt; von der Luft aber wird es allmälig zersetzt, es entbindet sich Ammoniak, und es bildet sich eine braune, harzähnliche, nicht giftige Substanz, aus welcher sich durch Zusatz von Ammoniak kein Coniin wieder herstellen läſst. Von kaustischen Alkalien wird es nicht zersetzt. Mit Säuren bildet es Salze, die nicht zum Krystallisiren geneigt zu sein scheinen, und die durch den Zutritt der Luft gerade wie das freie Coniin zersetzt werden. Nach Versuchen, die jedoch Geiger nicht für zuverlässig genug hält, wäre sein Atomgewicht 1406,25 *).

Liebig hat gezeigt, daſs das Coniin, unter der Luftpumpe mit Schwefelsäure zusammengestellt, bald alles freie Ammoniak verliert, und daſs es nach längerer Zeit endlich selbst verdunstet und sich mit der Schwefelsäure verbindet. Liebig stellte unter die Glocke der Luftpumpe zwei Uhrgläser, das eine mit

*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXVI. 161.

rauchender Salzsäure, das andere mit ammoniakfreiem Coniin. Nach kurzer Zeit hatten sie sich einander gesättigt und in beiden Gläsern ein grofsblätteriges, krystallisirtes, farbloses Salz hervorgebracht, welches in der Luft schnell zerflofs, aber durch Verdunsten in der Wärme wieder blätterig krystallisirt erhalten werden konnte, wobei es jedoch zuerst purpurfarben, dann indigblau und zuletzt braun wurde. Liebig fand das Coniin zusammengesetzt aus

Kohlenstoff	66,913	Atome	12
Wasserstoff	12,000	—	28
Stickstoff	12,805	—	2
Sauerstoff	8,282	—	1.

Hiernach berechnet, wird sein Atomgewicht 1369,986, was mit dem von Geiger gefundenen nahe übereinstimmt.

Das braune Harz, welches sich bei der Zersetzung des Coniins durch Einflufs der Luft erzeugt, besitzt, nach der Lösung in Alkohol, Abdampfen und Auswaschen mit Wasser, folgende Eigenschaften: Es ist schwarz oder schwarzbraun, schmeckt bitter, aber nicht scharf, behält lange das Wasser, und bleibt dadurch weich, erhärtet aber nach völligem Austrocknen. Es behält hartnäckig etwas Coniin zurück und riecht darnach. Es ist leicht schmelzbar und leicht entzündlich; sinkt in Wasser unter. Damit gekocht, schwimmt es darauf, verbindet sich mit etwas Wasser, wird zähe und halbflüssig. Es ist ein wenig in Wasser löslich, ungefähr 1 Theil in 720 Theilen. In Alkohol leicht löslich, wenig in Aether. Seine Lösungen in Wasser und in Alkohol reagiren alkalisch, ob von Ammoniak, oder von Coniin, oder zufolge eigener basischer Eigenschaften, ist nicht bestimmt. Es wird von Säuren gelöst,

wel-

welche Lösungen durch Einfluſs der Luft noch ferner verändert werden.

Oppermann *) hat das Pikrotoxin analysirt, und aus 61,53065 Kohlenstoff, 6,22160 Wasserstoff und 32,24775 Sauerstoff, ohne Stickstoff, zusammengesetzt gefunden. Diese Verhältnisse stimmen mit der Formel $C^5 H^6 O^2$ überein. Die Abwesenheit des Stickstoffs scheint das Pikrotoxin ganz sicher aus der Klasse der vegetabilischen Salzbasen auszuschlieſsen. Pikrotoxin.

Trommsdorff **) hat das Guaranin untersucht und einen Theil seiner Eigenschaften, so wie seine Sublimirbarkeit bestätigt. Als die Dämpfe von Guaranin durch eine glühende Röhre geleitet wurden, fand sich in den Zersetzungsproducten Ammoniak, zum Beweis, daſs es in seiner Zusammensetzung Stickstoff enthält. Es ist in 6 Th. kochenden Wassers löslich; die Lösung gestehet zu einer weiſsen, krystallinischen Masse. Alkalische Reaction war bei demselben nicht zu entdecken, weder auf Lackmus, Curcuma, Fernambuck, noch Rhabarber. Von kaltem wasserfreien oder wasserhaltigen Alkohol wird es schwer aufgelöst, leicht von kochendem. Eben so verhält es sich zu Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Schwefelsäure löst es auf, ohne sich zu färben, und Wasser fällt es daraus nicht wieder. Essigsäure löst es auf, kann aber vollständig davon abgedunstet werden. Aus einer gesättigten warmen Lösung in Salzsäure krystallisirt reines Guaranin. Hieraus schlieſst Trommsdorff, daſs dieser Körper keine basischen Eigenschaften habe. Dieser Guaranin.

*) Poggend. Annal. XXIII. 445.

**) Trommsdorff's Neues Journal der Pharmacie, XXIII. 1. 23.

Schlufs kann richtig sein; da aber dieser Körper Stickstoff enthält, von Galläpfelinfusion gefällt wird, da seine wäfsrige Auflösung aus Goldchlorid eine weifsgelbe, käsige Masse in Menge fällt, und in salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen, im Licht purpurblau werdenden, und in salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weifsen Niederschlag gibt, so hätte vielleicht die Frage in Betreff der basischen Eigenschaften des Guaranins zu noch bestimmteren Resultaten gebracht zu werden verdient. Trommsdorff hat aufserdem das Guarana analysirt und darin gefunden 0,34 Pflanzenfaser, 0,16 Gummi und Stärke, 0,035 grünes fettes Oel, 0,025 Verbindung von Harz und Oel, 0,40 eisengrünenden Gerbstoff und 0,04 Guaranin.

Indifferente Pflanzenstoffe. Zucker.

Becquerel *) hat das Verhalten des Zuckers in der electrischen Säule untersucht. Er hatte eine Zuckerauflösung mit Kalkhydrat gesättigt, und setzte dieselbe der zersetzenden Wirkung der electrischen Säule aus. Dabei erhielt er auf dem positiven Drath Krystalle von kohlensaurem Kalk, von der pag. 137 erwähnten Art, und zuletzt verschwanden diese, und der Zucker war in Kohlensäure und Essigsäure zersetzt, die sich, mit Kalk gesättigt, in der Flüssigkeit fand. Darauf versuchte er eine ähnliche Zersetzung des Zuckers, ohne Electricität zu bewirken, auf die Art, dafs er Zucker in Wasser löste, und zuerst Kalihydrat und dann frisch bereitetes, noch nasses Kupferoxydhydrat hinzusetzte. Es ergab sich, dafs der Zucker, mit Hülfe des Kalihydrats, einen Theil des Hydrats zu einer blauen Flüssigkeit löste.

Trennung von Gummi und Zucker.

Mit Gummi dagegen fand diefs nicht statt; statt dessen verband sich dieses mit dem Kupferoxydhydrat

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 5.

zu einer in Wasser unlöslichen, weißen Masse. Auf diese Weise behandelte er ferner Leinsamen-Decoct, und fand, daſs, nachdem der Pflanzenschleim und das Gummi vom Kupferoxydhydrat gefällt waren, eine blaue Auflösung blieb, welche die Gegenwart von Zucker anzuzeigen schien. Es ist wohl möglich, daſs, wenn man gewiſs weiſs, welche andere Substanzen noch als Gummi auf diese Weise gefällt werden, und welche andere noch als Zucker eine blaue Auflösung geben, diese Thatsache entweder als Reactions-, oder selbst als Scheidungsmittel anwendbar werden kann.

Als die Zuckerauflösung mit den Hydraten von Kali und Kupferoxyd gekocht wurde, so wurde sie zersetzt und das Kupferoxyd schlug sich als Kupferoxydul nieder (Becquerel hält es für eine Verbindung von Kupferoxydul mit Kali), das Kali wurde kohlensauer und der Zucker zersetzt. Betrug die Menge des Hydrats ungefähr das 5fache von der des Zuckers, und wurde während des Kochens so lange Kupferoxydhydrat zugesetzt, als noch zersetzt wurde, so wurde der Zucker vollständig zerstört. Es bildete sich kein Alkohol, das Kali aber war mit Kohlensäure und etwas Essigsäure verbunden. Ob das Kupferoxydul eine aus den Bestandtheilen des Zuckers gebildete Substanz aufgenommen habe, findet man nicht untersucht. Die Hydrate von Baryt-, Strontian- und Kalkerde können nicht mit Kupferoxydhydrat weder die blaue Auflösung, noch durch Kochen die vollständige Zersetzung des Zuckers bewirken, vermuthlich gerade aus diesem Grunde. Jedoch bringen sie Kupferoxydul hervor, von dem Becquerel nicht annimmt, daſs es mit einem kohlensauren Erdsalze gemengt, wie es doch der Fall sein muſs, sondern welches

Schlufs kann richtig sein · Kupferoxyd
Stickstoff enthält, von G · sieht.
da seine wäfsrige Auf · den
weifsgelbe, käsige Ma · 77
petersaurem Silbero
purblau werdend · a.
silberoxydul ein · assen
vielleicht die ·), unter Li
schaften des · von der Analyse de
taten gebra
hat aufse
funden
0,035
und

		Gefunden.	Atome.	Berechnet.
		40,3274	4	40,13
	stoff	7,7287	9	7,37
	erstoff	51,8439	4	52,50.

Indifferente Pflanzenstoffe. Zucker.

G Béral, Coldefy Dorly, Zier und Robinet ***), streitend um die Priorität, empfehlen die Bereitung der Moosstärke aus isländischem Moos in der Art, dafs man das Moos zuerst auskochen und auspressen, und alsdann, nach dem Filtriren, die heifse Masse noch flüssig mit ihrem halben Gewicht Spiritus vini rectificatus vermischen soll. Die nach dem Erkalten gelatinirte Masse wird zum Ablaufen des Flüssigen auf ein Pferdehaarsieb gebracht, und die gelatinöse Stärke alsdann mit noch halb Mal so viel Spiritus, als zur Fällung gebraucht wurde, abgewaschen. Mit dieser Behandlung wird die Ausziehung des bitteren Stoffes und die Gewinnung einer reinen Moosstärke bezweckt. Es ist sonderbar, dafs man in Frankreich eine so kostbare Methode zur Erreichung eines Zweckes anwendet, den man in Schweden und Deutschland durch Anwendung

---

*) Journ. de Pharm. XVII. 448.
**) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXV. 232.
***) Journ. de Pharm. XVII. 362 u. 461.

einer sehr verdünnten kalten Aschenlauge bereits seit 20 Jahren erreicht hat. Auch ist es sonderbar, dafs man nicht lieber zur Ausziehung des bitteren Stoffes das Moos vor dem Auskochen mit Spiritus behandelt, wodurch weniger Spiritus verbraucht wird, und derselbe durch Destillation wieder ganz erhalten werden kann, was auf die andere Art nicht möglich ist, weil die Stärkegelée viel davon eingesogen enthält.

Gummi.

Guerin*) hat eine ausführliche Arbeit über die Gummiarten angestellt; er rechnet dazu nur diejenigen, welche mit Salpetersäure Schleimsäure geben. Er theilt sie in 3 Arten ein: 1) Arabin, löslich in kaltem Wasser; 2) Bassorin, mit Wasser Schleim bildend, ohne sich aufzulösen, und 3) Cerasin, ebenfalls einen Pflanzenschleim, aber weniger Schleimsäure bildend als Bassorin (=16:22). Er hat eine Menge Gummiarten analysirt. Da die Arbeit nur erst durch Zeitungsartikel bekannt ist, so werde ich erst in einem der nächsten Berichte das Nähere darüber angeben können.

Trommsdorff**) (Sohn) hat das sogenannte Gomme d'acajou, welches von Anacardium oxidentale L. erhalten wird, analysirt. Es besteht aus einem Gummi eigener Art 76,8, Pflanzenschleim 4,8, Harz 0,4, Feuchtigkeit 16,6 (Verlust 1,4). Das Gummi unterscheidet sich vom arabischen dadurch, dafs es nicht von Borax, Eisenoxydsalzen und kieselsaurem Kali gefällt wird, wie es mit dem arabischen Gummi der Fall ist. Seine Verbindung mit Bleioxyd (d. h. die Verbindung, die bei Vermischung einer Gummilösung mit basischem essigsauren Blei-

*) Le Lycée, 10. Nov. 1831 u. 12. Jan. 1832.
**) Trommsdorffs, N. Journ. d. Pharm. XXII. 2. 250.

oxyd entsteht) ist in Wasser viel löslicher, als die von arabischem Gummi. Bei Behandlung mit Salpetersäure gibt es Schleimsäure, Oxalsäure und eine schmierige Mutterlauge.

Pflanzenwachs und Bienenwachs.

Oppermann *) hat drei Wachsarten analysirt, ein Pflanzenwachs aus Ostindien, eines aus Brasilien, und gewöhnliches Bienenwachs. Folgendes sind die Resultate:

	Ostind.	Brasil.	Bienenw.
Kohlenstoff	70,9683	72,2587	81,291
Wasserstoff	12,0728	12,7025	14,073
Sauerstoff	16,9589	16,0388	4,636.

Diese Resultate weisen einen bedeutenden Unterschied zwischen Pflanzenwachs und Bienenwachs aus. Dabei hat man sich jedoch zu erinnern, dafs alle drei Gemenge von mehreren festen Fettarten sind. Die eigentliche Frage ist, ob die darin enthaltenen Arten von festem Fett unter einander von verschiedener Natur sind, oder ob sie blofs in den Proportionen variiren. Das erstere scheint zwischen Pflanzen- und Bienenwachs der Fall zu sein, das letztere zwischen den beiden Pflanzenwachsarten.

Das ostindische (japanesische) Wachs war blafsgelb, durchscheinend, spröder als Bienenwachs und weniger fettig anzufühlen, beim Kneten weicher und zäher als dieses, wurde beim Kauen breiig, und hinterliefs einen Geschmack nach ranzigem Fett. Es riecht ranzig und zugleich nach Wachs. Sein spec. Gewicht war 0,97. Es schmilzt bei +50° und fängt bei +42,5 zu erstarren an. In Alkohol zerfällt es, und löst sich in seinem 24fachen Gewicht warmen Alkohols, von dem wieder beträchtlich viel verdun-

*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXV. 57.

stet werden kann, ohne daſs sich alsdann beim Erkalten bedeutend vom Wachs abscheidet. Es verseift sich leicht und gibt mit Natron eine Verbindung, die nach dem Eintrocknen im Wasserbad pulverförmig zurückbleibt. Wird diese Seife mit Salzsäure zersetzt, so scheidet sich eine von der Talgsäure verschiedene, fette Säure ab, die bei +60° schmilzt und bei +58°,5 erstarrt.

Das amerikanische Wachs war im Aeuſsern dem ostindischen sehr ähnlich, dessen spec. Gewicht es auch hatte. Es schmilzt bei +49° und erstarrt bei +45°. Die Natronseife wurde pulverförmig, aber brauner als die vorhergehende.

Flüchtige Oele, ihre Abscheidung bei Analysen.

Bonastre*) schlägt folgende Methode vor, zur Abscheidung von flüchtigen Oelen aus Harzen und Gummiharzen, welche diese Oele bei der Destillation mit Wasser für sich schwer entweichen lassen: Man löst das Harz in kaltem Alkohol auf, läſst aus dieser Auflösung bei niedriger Temperatur den Alkohol freiwillig verdunsten, und destillirt alsdann das Harz, wenn es nur noch so viel Alkohol enthält, daſs es weich ist, vorsichtig mit Wasser. Dabei scheint Bonastre nicht in Anschlag gebracht zu haben, daſs selbst auch bei niedriger Temperatur mit dem Alkohol Oel abdunstet, und daſs der nicht verdunstete Theil Gelegenheit hat, sich zu verharzen.

Flüchtige Oele mit Jod.

Zeller**) hat eine ausführliche Untersuchung über das Verhalten der flüchtigen Oele zu Jod angestellt, mit besonderer Rücksicht auf eine Anwendung desselben zur Entdeckung der Verfälschung flüchtiger Oele. Bekanntlich haben nämlich einige

*) Journ. de Pharm. XVII. 108.

**) Brandes's Archiv, XXXVI. 257.

flüchtige Oele die Eigenschaft, bei Zusatz von Jod mit Heftigkeit zu verbrennen, wodurch sich erkennen läfst; sowohl ob ein solches Oel mit einem nicht verbrennenden sehr verdünnt, als auch umgekehrt, ob ein Oel der letztern Art mit einem, welches explodirt, vermischt ist. Der Versuch wird am besten auf einem dünnen Uhrglas angestellt, in der Art, dafs man auf einmal 1 Th. Jod mit 3 Th. Oel vermittelst eines Glasstabes zusammenrührt. Flüchtige Oele, die mit Jod explodiren, sind 1) hinsichtlich der Zusammensetzung, diejenigen, welche wenig oder keinen Sauerstoff enthalten (z. B. Terpenthin-, Citronen-, Rosmarin-Oel). Hiervon macht jedoch das Lavendelöl eine Ausnahme, welches explodirt, ungeachtet es 13 Proc. Sauerstoff enthält; 2) hinsichtlich des spec. Gewichts, explodiren die leichtesten. Keines, dessen spec. Gewicht über 0,91 geht, explodirt. 3) Hinsichtlich der Pflanzengeschlechter. Die Oele der Hesperideae (Ol. Citri, Bergamo, Neroli) und der Strobilaceae (Ol. Terebinth., Juniperi, Sabinae) explodiren alle stark. Von den Labiatae sind einige explodirend (Ol. Lavendulae, Roris mar., Thymi) und einige nicht (Ol. Menthae und Majoranae). Die Umbelliferae und Compositae geben keine explodirende Oele. Wurzeln und Rinden ebenfalls nicht. Brenzliche Oele und Petrolium explodiren nicht und wirken im Allgemeinen ganz schwach auf Jod. In Betreff des Verhaltens der einzelnen Oele mufs ich auf die Abhandlung verweisen.

Terpenthinöl. Oppermann *) hat eine sehr wichtige Untersuchung über die Zusammensetzung des Terpenthin-

*) Poggend. Annalen, XXII. 193.

öls und des daraus gebildeten künstlichen Camphers angestellt.

Nach den ziemlich übereinstimmenden Versuchen von de Saussure und Houtou-Labillardière hat man angenommen, das Terpenthinöl enthalte keinen Sauerstoff. Gleichwohl ist es bekannt, dafs sich Kalium in Terpenthinöl oxydirt, und dafs man diesen Umstand benutzt, um aus Natrium Kalium wegzunehmen.

Oppermann destillirte Terpenthinöl mehrere Male nach einander über Chlorcalcium, ohne dafs es seine oxydirende Wirkung auf Kalium verlor, woraus er schlofs, dafs es Sauerstoff enthalten müsse. Diefs veranlafste eine Analyse, die unter Liebig's Leitung und mit dessen verbesserten Apparat zur Analyse organischer Stoffe vorgenommen wurde. Es ergab sich, dafs das Oel Sauerstoff enthält, und dafs es folgende Zusammensetzung hatte: Kohlenstoff 84,5923, Wasserstoff 11,7349 und Sauerstoff 3,6728, was in Atomen $C^{30}H^{61}O$ ausmacht.

Den sogenannten künstlichen Campher reinigte er auf die Weise, dafs er ihn mit Chlorcalcium und etwas Kreide vermengte und in eine Porzellanschale legte, über die eine Glasglocke gestellt wurde. Als der Boden der Schale bei +40° bis 50° erwärmt wurde, sublimirte sich der Campher in breiten, federartigen, glänzenden Blättern. — Es ist schwer, daraus den ganzen Salzsäuregehalt abzuscheiden, und gelang nur durch Hindurchleiten des dampfförmigen Camphers durch glühende Kalkerde. Auf diese Weise glückte es zuletzt, den Chlorgehalt zu bestimmen, der zu 17,71335 Proc. ausfiel. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurde erhalten: Kohlenstoff 73,00318 u. Wasserstoff 9,45053, Ueberschufs 0,16706. Nimmt man die Menge des Chlors mit Sicherheit bestimmt

an, so müssen die Mengen der anderen Bestandtheile einer gewissen Anzahl Atomgewichte entsprechen, und enthält die Verbindung 1 Atom Chlor, so nähert sich die Quantität des Kohlenstoffs so nahe 12, und die des Wasserstoffs 19, dafs das berechnete Resultat zu 72,80723 Kohlenstoff und 9,47942 Wasserstoff auf dieselbe Menge Chlor ausfällt. Von diesem Wasserstoff hat das Chlor 1 Atom zu Chlorwasserstoffsäure aufgenommen, wodurch also für die Verbindung mit dieser Säure ein Körper zurückbleibt, der aus 12 C + 18 H, oder auf einfachere Zahlen reducirt, aus $C^2 H^3$ besteht. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dafs das zusammengesetzte Atom dieses Körpers die erstere Anzahl einfacher Atome enthält, und dafs deshalb gerade eine so grofse Anzahl davon sich mit einem Atom Chlorwasserstoffsäure verbindet.

Es glückte Oppermann, diesen Körper von der Salzsäure zu scheiden, dadurch nämlich, dafs er künstlichen Campher mit kaustischer Kalkerde destillirte und das Destillat so oft cohabirte, so lange es noch die Eigenschaft behielt, Chlorkalium und Wasserstoffgas zu geben, als eine Portion davon mit Kalium in Berührung gesetzt wurde. — Dieser Körper ist unter +10° starr, und bildet federartige Krystalle; aber schon durch die Wärme der Hand schmilzt er zu einem farblosen, wasserklaren, etwas schwerflüssigen Liquidum, von schwachem, nicht campherartigem Geruch und mildem aromatischen Geschmack. Bei seiner Analyse wurden 88,47 Kohlenstoff und 11,5 Wasserstoff erhalten. Diefs weicht um $\frac{1}{2}$ Proc. von jedem Bestandtheil von dem vorher angeführten Resultat ab, nach welchem das Verhältnifs 89,09 Kohlenstoff und 10,91 Wasserstoff hätte werden müssen. Dieser Körper verbindet sich

begierig mit Salzsäuregas, und bildet damit wieder Campher. Es ist übrigens bemerkenswerth, dafs der eigentliche Campher, nach Liebig's Analyse (Jahresbericht 1832, p. 261), aus einer Verbindung von 1 Atom Sauerstoff mit einem Körper besteht, dessen Atom aus $C^{12}H^{18}$ zusammengesetzt, das heifst derselbe, welcher im künstlichen Campher mit Chlorwasserstoff verbunden ist.

Bittermandelöl.

Henry und Plisson *) haben das Bittermandelöl analysirt und aus 74,400 Kohlenstoff, 6,834 Wasserstoff, 5,973 Stickstoff und 11,793 Sauerstoff zusammengesetzt gefunden.

Bittermandelwasser.

Winkler **) hat sich bemüht durch Versuche zu zeigen, dafs das über bittere Mandeln destillirte Wasser, welches in solcher Quantität zugesetzt war, dafs sich kein Oel abscheiden konnte, kein Bittermandelöl aufgelöst enthält, sondern eine Verbindung von Cyanammonium mit den übrigen Bestandtheilen des Oels. Er schliefst diefs unter andern daraus, dafs Bittermandelwasser, mit Quecksilberchlorür (Calomel) geschüttelt, etwas Quecksilber abscheidet, wodurch das Salz grau wird und sich eine entsprechende Menge Quecksilberchlorid auflöst. — Nach dem Abdampfen erhält man eine saure Masse, welche das Chlorid mit Ammoniak und den Bestandtheilen des Oels enthält. Eine ähnliche Verbindung erhält man auch durch Behandeln sowohl von wäfsriger Blausäure, als von blausaurem Ammoniak mit Calomel. — Dieser Schlufs ist vielleicht nicht richtig. Wenn das Bittermandelöl Blausäure enthält, wie man alle Ursache hat anzunehmen, so wird davon das Quecksilbersalz in Quecksilber, Quecksil-

*) Journ. de Pharm. XVII. 451.

**) Buchner's Repert. XXXVII. 388.

bercyanid und Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Das seiner Blausäure beraubte Oel bleibt in der Flüssigkeit zurück. Wird diese abgedampft, so erhält man ein Gemenge, bestehend aus dem Oel, Quecksilbercyanid, Salzsäure und salzsaurem Ammoniak, letzteres gebildet vermöge der Eigenschaft der Salzsäure, in concentrirterer Gestalt immer mehr vom Cyanid zu zersetzen, und dessen Cyan in Ammoniak und vielleicht in noch andere Substanzen zu verwandeln, ohne dafs man deshalb dieses Gemenge von Stoffen als eine einzige Verbindung ausmachend betrachten, und ohne dafs man daraus auf einen eigenen veränderten Zustand, in welchem sich das Bittermandelöl in dem destillirten Bittermandelwasser befinde, schliefsen kann.

Caryophillin. Henry und Plisson *) haben das Stearopten aus Nelkenöl analysirt; nach ihnen besteht es aus Kohlenstoff 81,91, Wasserstoff 12,25 und Sauerstoff 5,73.

Nerolistearopten. Dieselben haben das Stearopten aus Neroliöl, welches sie Aurade nennen, analysirt **); sie fanden Kohlenstoff 83,76, Wasserstoff 15,09 und Sauerstoff 1,15.

Pomeranzenblüthwasser. Im vorhergehenden Jahresber., p. 256, erwähnte ich der Versuche, die man gemacht hat, um durch Auflösen von Neroliöl in Wasser Pomeranzenblüthwasser hervorzubringen, so wie der Verschiedenheiten, welche man zwischen dieser Auflösung und dem destillirten Pomeranzenblüthwasser findet. — Soubeiran ***) hat dieses Räthsel gelöst, indem er gezeigt hat, dafs das destillirte Pomeranzenblüth-

*) Journ. de Pharm. XVII. 449.
**) A. a. O. XVII. 450.
***) A. a. O. p. 619.

wasser, auf welchem das Oleum neroli schwimmt, ein ganz anderes flüchtiges Oel als dieses aufgelöst enthält. Dieses Oel läfst sich aus dem Pomeranzenblüthwasser mit Aether ausziehen, und bleibt bei der freiwilligen Verdunstung des Aethers zurück. Dasselbe riecht ganz wie Pomeranzenblüthe, und nicht wie Neroliöl. Es löst sich in geringer Menge in Wasser, und diese Lösung besitzt den Geruch und Geschmack des destillirten Pomeranzenblüthwassers, und wird von Säuren geröthet. Die Pomeranzenblüthen enthalten demnach zwei flüchtige Oele, von denen das eine, das Neroliöl, in Wasser wenig löslich und weniger wohlriechend, das andere dagegen sehr löslich ist und den characteristischen Geruch der Blüthen besitzt.

Stearopten aus dem Oel von Ocymum basilicum.

Bonastre *) hat ein flüchtiges Stearopten aus dem flüchtigen Oel von Basilicum beschrieben. Es krystallisirt in sehr spitzen, vierseitigen Pyramiden; es ist in kochendem Wasser löslich, woraus es beim Erkalten krystallisirt. Auch in Alkohol ist es löslich und krystallisirt daraus; von Aether braucht es 6 Th. zur Auflösung. In Essigsäure ist es ebenfalls löslich; die Säure läfst sich davon abdunsten und es bleibt krystallisirt zurück. Von Schwefelsäure wird es geröthet. Von Salpetersäure wird es ohne Farbe aufgelöst. Aus der Beschreibung läfst sich nicht entnehmen, ob es wirklich ein festes flüchtiges Oel, oder ein mit der Länge der Zeit gebildeter, nicht flüchtiger, krystallisirender Stoff ist. Man sollte zwischen diesen besser unterscheiden, als es bisher zu geschehen pflegt.

Senföl.

Das aus schwarzem Senf abdestillirte Oel fan-

*) Journ. de Pharm. XVII. 647.

den Henry und Plisson *) zusammengesetzt aus Kohlenstoff 53,28, Wasserstoff 11,18, Stickstoff 14,92, Schwefel 11,18 und Sauerstoff 9,4. Beim Sinapisin werde ich auf dieses Oel zurückkommen.

Cajeputöl. Ueber den Kupfergehalt des Cajeputöls sind verschiedene Versuche angestellt worden. — Guibourt **) hat gezeigt, dafs es im Handel sehr oft kupferhaltig vorkommt, dafs man es aber auch grün findet, ohne dafs es Kupfer enthält. Im ersteren Falle ist es blaugrün, im letzteren mehr grasgrün. Guibourt glaubt, dafs es in letzterem Falle Blattgrün aufgelöst enthalte. Nach seiner Angabe prüft man dieses Oel leicht auf einen Kupfergehalt, wenn man es mit einer wäfsrigen Auflösung von Cyaneisenkalium schüttelt, welches sich des Kupfergehalts bemächtigt, indem sich die Flüssigkeiten scheiden, schlägt sich das Kupfer als rothes pulverförmiges Cyaneisenkupfer nieder. Auch kann man das Oel mit etwas kaustischem Ammoniak schütteln, wobei dieses blau wird. Vasmer ***) hat gezeigt, dafs auch Blutlaugenkohle das Kupfersalz aus dem Oel wegnimmt, und zieht diefs der Destillation vor, weil er gefunden zu haben vorgibt, dafs zu Ende der Destillation das Kupfersalz mit dem Oel übergeht, was sonderbar genug wäre. Ich hatte Gelegenheit, eine Probe von solchem, von Mellerborg aus Jamaika mitgebrachten Oel, welches nach seiner Versicherung ganz ächtes war, zu untersuchen. Dieses Oel war, als er es erhielt, schmutzig grasgrün; diese Farbe war, nach 2jähriger Aufbewahrung in einer damit angefüllten und gut verschlossenen Flasche,

*) Journ. de Pharm. XVII. 673.
**) Journ. de Chim. med. VII. 586.
***) Brandes's Archiv, XXXVII. 248.

in eine blafsgelbe Farbe übergegangen, ohne Niederschlag. Von diesem Oel wurde ein wenig in Alkohol gelöst, mit einer Spur Salzsäure versetzt und ein polirtes Eisen hineingestellt. Aber selbst nach mehreren Tagen zeigte sich darauf keine Spur eines Kupferanflugs. Dieses Oel war also kupferfrei.

Döbereiner *) dagegen hat in einem solchen ächten Oel von Batavia Kupfer gefunden, wiewohl es nicht mit Ammoniak entdeckt werden konnte. Dieses Oel absorbirte Salzsäuregas. Es wurde zuerst blau, dann violett und zuletzt schön amethystroth; in feuchter Luft wurde es wieder violblau. Alkohol schlägt daraus ein gelbes, schweres Oel nieder, während die ganze Flüssigkeit gelb wird. Schwefelsäure färbt das Cajeputöl zuerst rothgelb und dann carminroth, unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Flüchtiges Oel aus Ledum palustre.

Grafsmann und Buchner **) haben das flüchtige Oel von Ledum palustre untersucht. Von 10 Pfund in der Blüthe befindlicher Pflanzen erhielten sie durch Destillation ungefähr 6 Drachmen eines halberstarrten Oels, welches als eine fettartige Masse auf dem Wasser schwamm. Es besteht aus ungefähr $\frac{1}{3}$ eines gelblichen, nach Ledum riechenden Elaeoptens, und $\frac{2}{3}$ eines farblosen, wenig riechenden Stearoptens. Der Geruch beider zusammen verursacht leicht Kopfweh. Am besten lassen sie sich trennen durch gelinde Abkühlung und Auspressung des Oels zwischen Löschpapier, welches das Elaeopten einsaugt und das Stearopten zurückläfst, aus welchem die letzten Spuren von ersterem mit

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. III. 485.
**) Buchner's Repert. XXXVIII. 53.

etwas kaltem Alkohol ausgezogen werden. Aus dem Papier erhält man nachher das Elaeopten durch Destillation mit Wasser. Es ist farblos. Das Stearopten hat wenig Geruch, und wahrscheinlich riecht es nur zu Folge noch beigemischten Elaeoptens. In warmen Alkohol ist es leicht löslich, und es krystallisirt leicht in schönen Vegetationen weifser, glänzender Prismen. Wasser löst wenig davon auf. Jedoch setzen sich aus dem mit dem Oel destillirten Wasser nach einigen Tagen Krystalle von diesem Stearopten ab. In Aether ist es leicht löslich, in sauren oder alkalischen Lösungsmitteln wenig.

Asar. Bei einer Analyse der Wurzel von Asarum europaeum hat Gräger *) die krystallisirte Substanz untersucht, die sich aus dem mit der Wurzel destillirten Wasser absetzt, und glaubt, dafs sie zwei verschiedene Stoffe enthalte. Den einen nennt er Asarit und den anderen Haselwurzcampher. Sie wurden auf die Weise von einander getrennt, dafs die Lösung der krystallisirten Substanz in Alkohol mit Wasser vermischt wurde, wobei sich theils ein Niederschlag aus kleinen, krystallinischen, in der Flüssigkeit schwebenden Theilchen, theils ein zu Boden sinkender ölartiger Körper bildete, der schnell erstarrte und dann wie Manna tabulata aussah. Die Flüssigkeit mit den Krystallen wurde abgegossen; letztere setzten sich daraus allmählig ab. Sie sind der Asarit. Er bestand aus feinen, seidenglänzenden Flocken, die nach dem Trocknen ein Mehl bildeten und weder Geschmack noch Geruch besafsen. Sein spec. Gewicht war 0,95. Bei + 70° schmilzt er zu einem öligen, farblosen Liquidum, welches beim

*) Pharm. Centralblatt, II. 335.

beim Erhitzen weiſse, zum Husten reizende Dämpfe gibt, sich entzünden läſst und mit klarer ruſsender Flamme und Hinterlassung einer leichten, verbrennlichen Kohle verbrennt. Er kann groſsentheils unverändert sublimirt werden. Etwas wird dabei zersetzt, aber ohne Bildung von Ammoniak. Er ist in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen. Von concentrirter Schwefelsäure wird er aufgelöst, aber bald davon zersetzt. Anfangs kann er daraus durch Wasser niedergeschlagen werden. Ist er zersetzt, so wird die Säure braun und läſst beim Verdünnen nichts fallen. Wird aber die klare, verdünnte Flüssigkeit erwärmt, so wird sie zuerst blau, und nach neuer Verdünnung violett, dann weinroth und zuletzt schlägt sich eine braune, moderartige Substanz nieder. Von Salpetersäure wird er leicht in Oxalsäure verwandelt. — Der sogenannte Campher hat so groſse Aehnlichkeit in seinen Eigenschaften mit dem Vorhergehenden, daſs man wohl vermuthen muſs, daſs die Scheidungsmethode nicht zuverlässig ist. Als eine Hauptverschiedenheit wird bemerkt, daſs der letztere in kalter Salpetersäure ohne Entwickelung von Stickoxydgas auflöslich sei, was mit dem Asarit nicht der Fall ist; jedoch fand sich Oxalsäure in der Flüssigkeit gebildet. Ferner fällt Wasser aus seiner Auflösung in Schwefelsäure ein braunes Harz, und die verdünnte Auflösung wird beim Erhitzen schwarzbraun. Aus seiner Auflösung in Alkohol wird er durch Wasser in durchsichtigen Würfeln oder sechsseitigen Prismen abgeschieden, während der Asarit in kleinen, biegsamen Nadeln niederfällt. — Auſser diesen beiden Stoffen fand er ein flüchtiges Oel von scharfem, brennendem Geschmack und Valeriana-Geruch, leichter als Wasser, wenig löslich darin, Flüchtiges Oel aus Asarum.

aber leichtlöslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen.

Betulin. Owen Mason *) hat eine früher nicht angewandte Art zur Darstellung des Betulins angegeben. Dieser Körper ist ihm nicht bekannt gewesen, er glaubt ihn zuerst entdeckt zu haben, und schlägt dafür gerade denselben Namen vor, unter dem er schon längst in Europa bekannt ist. Er kochte sehr fein zerschnittene Birkenrinde zuerst mit Wasser aus, welches nur etwas gerbstoffhaltiges Extract auszog. Dann kochte er die Rinde sehr lange mit concentrirtem Alkohol aus. Beim Verdunsten hinterliefs diese Auflösung eine körnige Substanz, ähnlich dem Rohzucker, oder vielmehr dem körnigen Stärkezucker. Sie schmolz bei + 232°, und erfüllte dabei die Luft mit einem angenehm riechenden Dampf. Nach dem Erkalten sah sie wie Colophonium aus. Sie war entzündbar und verbrannte mit klarer Flamme. Sie war in Alkohol und Aether löslich, schwerer in flüchtigen Oelen. Von kaustischem Alkali wurde sie aufgelöst und von Säuren gefällt. Dieses Harz scheint eine erneuerte Untersuchung zu verdienen.

Zufälligerweise fand er, dafs dieses Harz, wenn es bis zum anfangenden Schmelzen in offener Luft erhitzt wurde, sich auf der Oberfläche mit feinen, der Benzoësäure ähnlichen Krystallnadeln bekleidete, welche Betulin waren. Bekanntlich besteht unsere gewöhnliche Bereitungsweise desselben darin, dafs man dicke Birkenrinde ohne Zusatz erhitzt, bis sie sich mit Betulin bekleidet, welches man zwischendurch abnimmt und aufsammelt.

*) Silliman's American Journ. of Science, XX. 282.

Henry und Plisson *) haben verschiedene harzartige Körper analysirt mit folgenden Resultaten: Harze, Analyse mehrerer Arten.

	Amyrinae.	Arbol-a-bréa Subresina.	Alouchi Subresina.	Ceroxyline.
Kohlenstoff	81,040	79,728	82,640	83,200
Wasserstoff	10,474	10,651	11,006	11,050
Sauerstoff	8,486	9,621	6,354	5,750

Buchner und Herberger **) haben das Jalappenharz in zwei Harzarten zerlegt, auf die Weise, dafs die Alkohol-Lösung des Harzes mit einer Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd in Alkohol gefällt, und darauf aus der übrig bleibenden Lösung, nachdem sie auf gewöhnliche Weise vom überschüssigen Blei befreit war, das zweite Harz durch Zumischen von Wasser niedergeschlagen wurde. Sie betrachten das vom Bleisalz nicht gefällte Harz als ein basisches, und das niedergeschlagene als ein saures. Das erstere, von dem man jedoch nichts weiter mit Sicherheit schliefsen kann, als dafs es entweder indifferent, oder die in Alkohol lösliche Verbindung desselben mit Bleioxyd ist, nennen sie Jalappin. Nach dem Eintrocknen und Schmelzen ist es farblos und durchsichtig wie Glas. In Alkohol ist es leichtlöslich, und mit Hülfe der Wärme auch löslich in concentrirter Essigsäure; weniger ist es löslich in Mineralsäuren, aber diese Lösungen sind farblos. Das mit Bleioxyd verbundene Harz wurde mit Wasser angerührt, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt und mit Alkohol ausgezogen, welcher nach dem Verdunsten 0,13 vom Gewicht des Jalappenharz.

*) Journal de Pharm. XVII. 450.
**) A. a. O. p. 227.

Jalappenharzes, eines braunen Harzes von electronegativeren Eigenschaften als das vorhergehende, hinterliefs.

Harz von Euphorbium.

Aehnliche Versuche haben dieselben mit dem Harz angestellt *), welches sie mit wasserfreiem Alkohol aus dem, von seinen in Wasser löslichen Bestandtheilen befreiten Euphorbium ausgezogen hatten. Dasselbe wird von Bleisalz in zwei Harze zerlegt, von denen sie das eine für eine Basis, und das andere für eine schwache Säure halten, indem sie der Meinung sind, dafs alle drastischen Harze eine ähnliche Zusammensetzung haben. Diese Art, die Wissenschaft zu behandeln, kann jedoch schwerlich Beifall verdienen.

Drachenblut.

Herberger *) hat auch das Drachenblut analysirt. Das Resultat ist: rothes Harz 90,7, durch Aether ausgezogene fettige Substanz 2,0, Benzoësäure 3,0, oxalsaurer Kalk 1,6, phosphorsaurer Kalk 3,7. — Dafs in diesen Kalksalzen die eine Säure Oxalsäure, und die andere Phosphorsäure gewesen sei, ist nicht genügend erwiesen, zumal da der phosphorsaure Kalk bei der Analyse mit dem Harz in Alkohol aufgelöst gefunden wurde.

Harz u. Wachs aus Wachholderbeeren.

Niccolet ***) hat aus den Wachholderbeeren ein vorher nicht bekannt gewesenes krystallisirendes Harz, ein terpenthinartiges Harz und Pflanzenwachs ausgezogen. Er destillirte die zerquetschten Wachholderbeeren mit Wasser, um sie von dem gröfsten Theil des Oels zu befreien, prefste das Decoct aus, und behandelte sowohl den Niederschlag aus dem Decoct, als die ausgeprefste Masse mit ko-

---

*) Journal de Pharm. XVII. 213.

**) Buchner's Repert. XXXVII. 17.

***) Journal de Pharm. XVII. 309.

chendem Alkohol. Aus der erkaltenden Alkohol-Lösung schlug sich das Wachs als ein weifses Pulver nieder; beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols schofs das Harz in Krystallen an, und zuletzt blieb ein grünlicher Terpenthin, welcher Harz, Wachholderbeeröl *) und Blattgrün enthielt, von welchem das krystallisirte Harz durch Auspressen zwischen Löschpapier befreit wurde.

Das Wachs war grünlich und liefs sich nicht durch Chlor bleichen. Es ist leicht schmelzbar und riecht dabei aromatisch. In Aether leicht löslich. In Alkohol und flüchtigen Oelen nur im Kochen. Aus dem Alkohol fällt es pulverförmig nieder, aus den Oelen hat es krystallinisches Ansehen unter dem Microscop. Nach einer Analyse von Henry d. j. besteht es aus Kohlenstoff 65,4, Wasserstoff 7,3 und Sauerstoff 27,3. Ist diese Analyse richtig, so scheint dieser Körper mit Unrecht Wachs genannt zu werden.

Das krystallisirte Harz ist zuerst grün, kann aber durch wiederholte Krystallisationen farblos erhalten werden. Es krystallisirt, dem Anschein nach, in rhomboidalen, mannigfaltig verwachsenen Blättern; es ist perlmutterglänzend, spröde, leicht schmelzbar, und in Alkohol, Aether, flüchtigen Oelen löslich; von Chlor wird es verändert. Henry d. j. hat dieses Harz analysirt und gibt an, dafs es sich in Gestalt eines weifsen, stechend aromatisch riechenden Rauches verflüchtigen lasse. Es besteht aus Kohlenstoff 75,04, Wasserstoff 5,1, Sauerstoff 19,86.

---

*) Aus den Wachholderbeeren kann das Oel nicht vollständig abdestillirt werden, weil alle die kleinen Behälter in den Beeren, die beim Zerquetschen derselben unverletzt blieben, ihr Oel zurückhalten.

Terpenthin mit Magnesia.

Fauré d. ä. *) hat angegeben, dafs Terpenthin, mit kohlensäurefreier Talkerde zusammengerieben, sich wie mit einem anderen Alkali allmälig damit verbindet, und nach einigen Tagen fest wird. Bei Wiederholung dieses Versuchs konnten ihn Guibourt u. a. nicht bestätigt finden. Es wurde zuletzt ausgemittelt, dafs Fauré seinen Versuch mit Terpenthin von Pinus maritima angestellt hatte, Guibourt dagegen mit Terpenthin von Pinus picea. Fauré's Angabe wurde in der That für die erstere Terpenthinart bestätigt gefunden. Es hat demnach den Anschein, als seien die Harze darin electronegativer, als in dem von Pinus picea.

Copaivabalsam.

Im Jahresb. 1831, p. 213, wurde angeführt, dafs Schweitzer eine Art krystallisirter Verbindungen des Harzes vom Copaivabalsam mit Alkalien entdeckt habe. Derselbe hat nun diese Angabe dahin berichtigt **), dafs das krystallisirte Harz keine Basis in Verbindung enthält, und dafs der vermeintliche Ammoniakgehalt durch Aussetzen des Harzes an die Luft vollständig verfliegt. Das krystallisirte Harz röthet sonst Lackmuspapier und enthält chemisch gebundenes Wasser, welches beim Schmelzen nicht entweicht, wenn nicht ein anderer oxydirter Körper, z. B. Bleioxyd, zugesetzt wird. Vermischt man 2 Th. einer Lauge von kaustischem Kali oder Natron mit 9 Th. Copaivabalsam, so vereinigen sie sich, und aus dieser Verbindung setzt sich bei sehr niedriger Temperatur (für Natron bei — 15° bis 20°) dasselbe krystallisirte Harz ab; bei höherer löst es sich wieder auf. Die Angaben, dafs dieses krystallisirte Harz auf der einen Seite Lackmus rö-

*) Journ. de Pharm. XVII. 101. 106.
**) Poggend. Ann. XXI. 172.

then, und auf der anderen durch Abkühlung aus einer alkalischen Auflösung krystallisiren soll, wollen nicht recht übereinstimmen.

Flüchtiges Oel desselben.

Im Jahresb. 1831, p. 212., führte ich auch an, dafs sowohl Durand als Gerber gefunden haben, dafs das flüchtige Oel des Copaivabalsams Kalium nicht oxydire. Dieses Verhalten scheint jedoch nicht richtig beobachtet zu sein. Gall *) hat gefunden, dafs sich nach 3 Monaten die Hälfte vom Kalium darin oxydirt und eine dicke, seifenartige Masse um sich herum gebildet hatte. Dieses Oel scheint also, wie wir oben auch beim Terpenthinöl gesehen haben, eine geringe Menge Sauerstoff zu enthalten.

Baume de Copalme.

Bonastre **) hat den, unter dem Namen Baume de Copalme, neuerlich in den Handel gekommenen frischen Styrax liquida untersucht, der bekanntlich von Liquidambar styraciflua kommt. Dieser Balsam hat eine eigene gelbe Farbe, eine ölige Consistenz, ist klar, wird aber gegen den Gefrierpunkt unklar, und ist bei 0° dick und undurchsichtig. Er riecht stark nach Styrax liquida, schmeckt scharf, stechend und aromatisch. Sein spec. Gewicht ist von dem des Wassers wenig abweichend; läfst man ihn darauf sich ausbreiten, so schwimmt er darauf, läfst man ihn in Tropfen hineinfallen, so sinken diese unter. Alkohol von 0,855 löst nur $\frac{2}{3}$ davon auf und hinterläfst eine weifse krystallinische Masse. Aether löst ihn in allen Verhältnissen, die Lösung ist aber nicht völlig durchsichtig.

Bei der Destillation mit Wasser gibt dieser Balsam ein flüchtiges Oel, welches 0,07 davon ausmacht, aber eine lange fortgesetzte Destillation

*) Silliman's Amer. Journ. of Science, XXI. 63.
**) Journ. de Pharm. XVII. 338.

erfordert. Für 7 Gr. Oel mufsten 5 Litres Wasser überdestillirt werden. Dieses Oel ist farblos und durchsichtig, besitzt den eigenen Geruch von Styrax liquida, und schmeckt scharf, brennend und unangenehm. Es ist wenig löslich in Wasser, von Alkohol von 0,855 braucht es 3 Theile. In Aether ist es in allen Verhältnissen löslich, aber unklar. Es erstarrt bei 0°; beim langsamen Erwärmen bis zu +3° bis 4° bleibt ein Theil krystallisirt übrig, der ein eigenes Stearopten ausmacht. Bonastre trennte beide Theile folgendermaafsen: Das Oel wurde in einer Retorte mit einer schwachen Lauge von kaustischem Kali vermischt und destillirt, wobei das Elaeopten mit dem Wasser überging, das Stearopten aber, mit Kali verbunden, in der Flüssigkeit aufgelöst blieb, woraus es nach beendigter Destillation durch Salzsäure gefällt wurde, und so ein schneeweifses, geschmack- und geruchloses Pulver darstellte. Seine Menge ist gering. Das überdestillirte Elaeopten hatte seinen Geruch und Geschmack behalten, und bestand, nach einer Analyse von Henry d. j., aus Kohlenstoff 89,25, Wasserstoff 10,46, Sauerstoff 0,29.

Das destillirte Wasser, womit das Oel übergegangen ist, enthält, aufser ein wenig Elaeopten, noch eine Portion Stearopten aufgelöst, welches 0,111 vom Gewicht des Balsams betrug. Durch Schütteln mit Aether konnte es aus der Flüssigkeit ausgezogen werden, und blieb nach dessen Verdunstung als eine talgartige, grauliche Materie zurück. Es wurde nicht untersucht, ob dieselbe von gleicher Natur war mit dem von Alkali aus dem Oel aufgelösten Stearopten.

Das Wasser, welches mit dem Harz des Balsams in dem Destillationsgefäfs zurückbleibt, enthält zwei Substanzen aufgelöst, von denen die eine beim

Abdampfen krystallisirte, und die andere nach Abscheidung der Krystalle zurückblieb und durch Eintrocknen der Flüssigkeit erhalten wurde. Diese war eine gelbe, extractartige Materie und betrug 0,02 vom Gewicht des Balsams. Die krystallisirte Substanz wurde durch wiederholte Krystallisationen farblos, besonders bei gleichzeitiger Behandlung der Lösung mit ein wenig thierischer Kohle. Sie ist in kaltem Wasser schwerlöslich, leichter löslich in kochendem, und krystallisirt beim Erkalten in 4seitigen Prismen. Im reinen Zustande ist sie farblos, reagirt nicht sauer, und riecht und schmeckt schwach nach Anthoxantum odoratum. In Alkohol leichtlöslich, mehr in kochendem als in kaltem, und daraus krystallisirend. Ob diese Substanz schmelzbar oder flüchtig, ob sie vielleicht nur noch nicht verflüchtigtes Stearopten sei, ist nicht angegeben. Ihre Menge betrug 0,053 vom Gewicht des Balsams.

Das im Destillirgefäfse abgeschiedene Harz war noch weich, und wurde durch erneuerte Destillation mit Wasser nicht hart. Durch Alkohol von 0,855 wurde es in zwei Theile geschieden, von denen der eine unlösliches krystallinisches Styracin war (Jahresbericht 1829, p. 261.), der andere dagegen löslich. Der lösliche Theil gab beim Verdunsten des Alkohols ein weiches, an den Fingern klebendes Harz, welches Bonastre Oleo-Resine nennt, vermuthlich, weil er es für ein Gemenge von Harzen und Fett hält. Zu wiederholten Malen mit Kalkmilch digerirt, wurde daraus 0,01 vom Gewicht des Balsams Benzoësäure erhalten. Das weiche Harz betrug 0,49. Das Styracin 0,24. Das Styracin ist in Wasser völlig unlöslich. Kalter Alkohol löst sehr wenig davon auf, kochender viel. Beim Erkalten krystallisirt es in 4seitigen Prismen, die nach Vanille riechen, aber

geschmacklos sind. Sie haben Wachsconsistenz und schmelzen unter + 100°. Sie reagiren nicht auf Pflanzenfarben, und bestehen, nach einer Analyse von Henry d. j., aus Kohlenstoff 76,273, Wasserstoff 5,563 und Sauerstoff 18,224.

Ein wichtiges Resultat dieser Untersuchung ist, dafs dieser frische Balsam so wenig Benzoësäure enthält, während er in seinem gewöhnlichen, veralteten Zustand so reich daran ist. Es scheint daraus hervorzugehen, dafs die Benzoësäure sich darin allmälig auf Kosten der Luft bilde. Bonastre liefs das destillirte, gemischte Oel einen Monat lang über Quecksilber in Sauerstoffgas, ohne dafs aber Gas absorbirt und ohne dafs Benzoësäure gebildet wurde.

Gerbstoff. Nach Döbereiner's*) Angabe erhält man einen von Runge im Catechu aufgefundenen krystallisirenden Gerbstoff auf folgende Weise: Man pulvert gut getrocknetes Catechu so fein wie möglich, schüttelt es einige Minuten lang mit reinem Aether, giefst die Lösung ab, und läfst sie auf einem Uhrglase verdunsten, wobei nach wenigen Augenblicken der Gerbstoff, wie Traubenzucker, körnig krystallisirt ist. Er ist in Wasser, Alkohol und Aether leichtlöslich, reagirt weder sauer noch basisch, färbt Eisenoxydsalze grün, fällt aber nicht die Leimsolution, wenn nicht eine Säure zugesetzt wird. Wird dieser Gerbstoff mit etwas Essigsäure versetzt, so krystallisirt er nicht mehr, sondern wird nach dem Verdunsten extractartig. Diese Verhältnisse lassen vermuthen, dafs diese krystallinische Substanz nicht reiner Gerbstoff, sondern eine Verbindung desselben mit einer Basis sei.

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 378.

Döbereiner hat ferner gefunden, daſs, wenn man zu einem concentrirten Galläpfeldecoct etwas Essigsäure zusetzt und dann mit Aether schüttelt, dieser Galläpfelsäure auszieht, die nach Verdunstung des Aethers in wenigen Augenblicken in farblosen, prismatischen Krystallen erhalten werden kann. Wird das Schütteln etwas lange fortgesetzt, und die Flüssigkeit dann in Ruhe gelassen, so bilden sich drei Schichten. Die oberste ist farblos, und ist eine Lösung von Galläpfelsäure in Aether. Die folgende ist syrupdick, und ist eine chemische Verbindung von Gerbstoff und Aether, welche nach der Verdunstung eine durchsichtige, gelbe, spröde Masse hinterläſst, die man mehrere Male in Wasser auflösen und abdampfen kann, ohne daſs sie aufhört beim Abdampfen Aetherdämpfe (Weinöl?) zu geben.

Bittere Extracte, ihr Verhalten zu Kohle.

Hopff *) hat das Verhalten mehrerer bitterer Pflanzenstoffe zu ausgeglühter Kohle untersucht, wodurch sich ergab, daſs die meisten von Kohle ausgefällt werden. Geschieht es nicht in der Kälte, so geschieht es doch bestimmt im Kochen, und mit Holzkohle so gut, wie mit Blutlaugenkohle. Die Versuche wurden in der Art angestellt, daſs 10 Gran Extract, 2 Unzen Wasser und 1 Drachme Kohle genommen wurden. Wermuth-, Aloë-, Gentiana- und Quassia-Extract vereinigten sich mit Kohle, dagegen aber wurde aus folgenden bitteren Extracten die bittere Materie gefällt: aus Extr. arnicae, cort. aurantiorum, calami, cardui benedicti, chamomillae, cichorii, fumariae, marrubii, millefolii, rhei, saponariae, simarubae, tanaceti, trifol. aquatici. Von bitteren Stoffen, die nicht direct zu den extractiven gehören, werden nicht oder höchst schwierig gefällt, der aus

*) Brandes's Archiv, XXXVIII. 28.

Angustura spuria, Nux vomica und Coloquinten, wohl aber der im isländischen Moos.

Bitterer Stoff in Trifolium aquaticum.

Brandes *) gibt folgende Methode an, aus Menyanthes trifoliata den bitteren Stoff rein darzustellen: Man zieht das Wasserextract mit Alkohol aus, und destillirt diesen ab. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, mit Bleiessig gefällt, abfiltrirt, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt, die Auflösung zur Trockne verdunstet, und die trockne Masse mit wasserfreiem Alkohol behandelt. Nach dem Verdunsten des letzteren bleibt der bittere Stoff fast farblos zurück, in Gestalt einer klaren, zähen Masse, die nach stärkerem Eintrocknen weifs und pulverig wird.

Bitterer Stoff aus Teucrium scordium.

Den bitteren Stoff aus Teucrium scordium bereitet Winkler **) auf folgende Art: Die Pflanze wird mit Alkohol ausgezogen, die Lösung mit $\frac{1}{8}$ Wasser vermischt, der Alkohol abdestillirt, das abgesetzte Blattgrün abfiltrirt, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt, filtrirt, die durchgelaufene Flüssigkeit zur Fällung des Bleioxyds mit etwas Schwefelsäure versetzt, die überschüssige Säure durch kohlensauren Kalk weggenommen (warum nicht das Bleioxyd sogleich mit kohlensaurem Kalk gefällt?), darauf die filtrirte Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet und mit alkoholfreiem, warmen Aether behandelt, welcher den bitteren Stoff auflöst und ihn nach dem Verdunsten zurückläfst. Er wird mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Er bildet nun eine honiggelbe, fast durchsichtige Masse, die sich nach

---

*) Geiger's Magazin, XXXIII. 271.
**) Buchner's Repert. XXXVIII. 352.

völligem Trocknen zu einem weifsen Pulver zerreiben läfst. Er ist nicht krystallisirbar, hat einen angenehm aromatischen, stark bitteren Geschmack, schmilzt in der Wärme zu einem blafsgelben, öligen Liquidum, und zersetzt sich bei höherer Temperatur. In kaltem Wasser ist er unlöslich, kochendes Wasser bekommt davon einen stark bitteren Geschmack; kalter Alkohol von 82 Procent löst ihn leicht auf; kalter Aether weniger leicht als Alkohol. Von sehr verdünnten Säuren wird er nicht aufgelöst. Scheidewasser löst ihn leicht auf, und concentrirte Schwefelsäure färbt ihn rothbraun. Von kaustischem Alkali wird er mit gelber Farbe aufgelöst, die bald in Braun übergeht.

Aloëbitter.

Winckler *) hat folgende Methode zur Darstellung eines harzfreien Aloëbitters angegeben: Man vermischt 1 Theil Aloë mit 10 Theilen krystallisirten schwefelsauren Natron und 16 Th. Wasser, und kocht, bis die Aloë aufgelöst ist. Beim Erkalten schlägt sich das Harz nieder und es krystallisirt Glaubersalz; das Aloëbitter aber bleibt in der Salzlösung. Das beim Erkalten abgesetzte wird nochmals mit 3 Th. Wasser gekocht, und die wiederum erkaltete Flüssigkeit zu der vorigen gegossen. Die Salzlösung wird in einer Porzellanschaale im Wasserbade abgedampft; während der Concentration setzt sich das meiste Aloëbitter auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab und kann abgenommen werden. Es wird alsdann in 82procent. Alkohol aufgelöst, und mit solchem auch das Glaubersalz behandelt; der Alkohol wird abdestillirt, und der bittere Stoff bleibt als ein klares, gelbliches Extract zurück, ungefähr 0,34 vom Gewicht der angewandten Aloë betragend.

*) Trommdorff's N. Journ. d. Pharm. XXII. 1. 67.

Es enthält nur noch so wenig Harz, dafs seine wäfsrige Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd kaum getrübt wird.

Farbstoff des Krapps.

Gaultier de Claubry und **Persoz***) haben über den Krapp Untersuchungen angestellt, und darin zwei Farbestoffe gefunden, die von den, von ihren Vorgängern beschriebenen verschieden sind, und wovon keiner Alizarin ist (vgl. Jahresb. 1828, p. 265., 1829, p. 273., und 1830, p. 238.). Die Darstellung ist folgende: Man zerrührt feinen Krapp mit Wasser zu einem dünnen Brei und setzt, auf 100 Th. Krapp, 9 Th. concentrirte Schwefelsäure hinzu. Diese Masse wird entweder vermittelst eingeleiteter Wasserdämpfe oder unmittelbar gekocht, bis alles darin enthaltene Gummi in Stärkezucker verwandelt ist, worauf der Krapp auf das Filtrum genommen und so lange ausgewaschen wird, bis das Waschwasser farblos abläuft. Der so behandelte Krapp wird nun mit einer Lösung von kohlensaurem Natron digerirt, welches einen rothbraunen Farbestoff auszieht. Nachdem dieser ausgezogen und ausgewaschen ist, übergiefst man den übrigen Krapp mit einer Lösung von Alaun in Wasser, und zieht ihn damit so lange aus, als sich noch neue Antheile der Lösung färben. Hierdurch wird ein sehr schöner, rosenrother Farbstoff ausgezogen. Aus den beiden erhaltenen Auflösungen werden die Farbstoffe durch Schwefelsäure gefällt, abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Sie bilden beide zusammmenhängende Massen mit glänzendem Bruch.

Der *rothbraune* Farbstoff ist in kochendheifsem Wasser etwas weniger löslich, schlägt sich aber beim Erkalten nicht nieder. In Alkohol ist er löslich,

---

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVIII. 69.

und zwar besser in warmem als in kaltem. Bei gelinder Wärme abgedampft, hinterläfst diese Auflösung eine braune Masse, die grünes und kupferfarbenes Licht reflectirt. In Aether ist sie noch auflöslicher als in Alkohol, und mehr in warmem als in kaltem. Freiwillig verdunsten gelassen, setzt die Aetherlösung den Farbstoff in krystallinischen Nadeln ab. Von verdünnten Säuren wird er nicht aufgelöst; concentrirte Schwefelsäure löst ihn ohne Zersetzung auf. Von kaustischem Alkali wird er leicht und mit rother Farbe aufgelöst; von kohlensaurem Alkali mit orangerother Farbe. Von Säuren wird er daraus gefällt. In einer Alaunlösung ist er unlöslich. Bei der Destillation wird er zersetzt. Es sublimirt ein wenig Alizarin, im Uebrigen aber erhält man die gewöhnlichen Destillationsproducte der Pflanzenstoffe. Auf Zeugen bildet er eine ziegelrothe, nicht schöne, aber sehr dauerhafte Farbe, die nicht durch Chlor zerstört wird. Er ist in einer Lösung von Zinnchlorür auflöslich, und diese Auflösung färbt die Zeuge mit einer sehr beständigen, rothbraunen Farbe. Von einem Gemenge von Zinnoxydul und kaustischem Kali wird er ebenfalls mit safranrother Farbe aufgelöst. Ferner wird er noch von Schwefelwasserstoff-Ammonium und von aufgelöstem arseniksauren und arsenigsauren Kali aufgelöst.

Der *rosenrothe* Farbstoff ist eine harzähnliche Masse mit harzartigem Bruch, und bildet ein ganz prächtiges rosenrothes Pulver, von welchem sich vielleicht in der Malerei Gebrauch machen liefse. Bei der trockenen Destillation wird er mit Bildung derselben Producte, wie der vorhergehende, zersetzt. In Wasser ist er unlöslich. Von Alkohol wird er mit einer schönen kirschrothen Farbe aufgelöst.

Durch einen geringen Zusatz von Alkali wird die Farbe allmälig violett, und der Farbstoff fällt zuletzt nieder. Aether löst denselben mit noch tieferer rother Farbe auf. Sowohl die Alkohol- als die Aetherlösung setzt beim freiwilligen Verdunsten den Farbstoff in 4 bis 5 Linien langen Krystallen ab. Von verdünnten Säuren wird er nicht aufgelöst. Kaustische Alkalien lösen ihn mit violetter Farbe auf, nach einiger Zeit aber scheidet er sich wieder aus. Von kohlensauren Alkalien wird er im Kochen aufgelöst, beim Erkalten schlägt er sich wieder nieder. Auch in den Lösungsmitteln für den rothbraunen Farbstoff ist er auflöslich, das Zinnchlorür ausgenommen; ferner ist er löslich in einer Alaunauflösung, worin der rothbraune unlöslich ist. Durch Schwefelsäure wird er daraus niedergeschlagen. Die Alaunlösung färbt die Zeuge schön rosenroth, aber weniger ächt als der braune. Auf dem kürzesten Wege lassen sich diese Substanzen erhalten, wenn man den Krapp mit einer Lauge von kaustischem Kali behandelt, zu welcher man ein wenig Zinnoxydul gesetzt hat; dadurch werden beide Farbstoffe erhalten und können durch Schwefelsäure zusammen niedergeschlagen werden. Aus dem Niederschlag scheidet man den rosenrothen Farbstoff mit einer Alaunlösung ab, welche den rothbraunen zurückläfst. In dieser Lösung der Krappfarbstoffe, in kaustischem Kali mit Zinnoxydul, nimmt in Alaun gebeiztes Zeug eine sehr tief rothbraune Farbe an.

Vulpulin. Bebert *) hat den gelben Farbstoff in Evernia Vulpina untersucht. Derselbe wird aus dem Moos mit Alkohol ausgezogen, und nach dem Ver-

*) Journ. de Pharm. XVII. 696.

Verdunsten der Auflösung in Krystallen erhalten. Er nennt ihn Vulpulin. So viel sich aus der Beschreibung entnehmen läfst, stimmt diese Substanz mit dem von Schrader entdeckten und beschriebenen gelben Farbstoff in Parmelia Parietina überein *), und dürfte daher nicht mit einem Namen bezeichnet werden, der von einer seltenen Flechtenart, wie jene, hergeleitet ist.

Cinin. Alms **) hat seine Versuche über das Cinin fortgesetzt (Jahresb. 1832, p. 290.). Bei freiwilliger Verdunstung der Aetherlösung krystallisirt es in durchsichtigen, strohgelben, doppelt vierseitigen Pyramiden mit rhomboidaler Basis. Sein spec. Gewicht ist 1,257. Wiewohl es in kaltem Wasser unlöslich ist, so löst es sich doch in kochendem, und krystallisirt daraus beim Erkalten. Von Chlor wird es gebleicht. Bei längerer Einwirkung wird es aufgelöst, aber nach Verdunstung der Auflösung krystallisirt es. Von Schwefelsäure wird es zuerst roth, dann braun und zuletzt schwarz. In verdünnter Salpetersäure und Salzsäure löst es sich auf, und man erhält nach dem Abdampfen Krystalle, die in Wasser löslicher sind, als es das Cinin vorher war. Aus diesen Lösungen wird es nicht durch Alkali gefällt. Die concentrirten Säuren zersetzen es. Essigsäure löst es leicht auf. Alms analysirte dasselbe, und fand es zusammengesetzt aus 51,34 Kohlenstoff, 9,76 Wasserstoff und 38,90 Sauerstoff. Alms hat es Santonin genannt.

Salicin. Das Salicin, dessen Entdeckung ich im vorigen Jahresb., p. 222., erwähnte, ist der Gegenstand noch mehrerer Untersuchungen gewesen. Braconnot

*) Lehrb. d. Chemie; Bd. III. Abth. 2. p. 674.
**) Brandes's Archiv, XXXIX. 190.

fand es nicht in allen Salixarten, und nach den anfänglich erhaltenen Angaben würde es in den in Schweden wachsenden Arten nicht vorhanden sein. Dahlström hat mehrere unserer schwedischen Salixarten untersucht, und hat es daraus in Menge erhalten; er fand es sogar in der gewöhnlichen Weide (S. fragilis). Die Rinde der dünnsten Zweige und des Stammes gibt am wenigsten und schwierigsten. Die Mitteläste geben am meisten und leichtesten. Man bereitet ein Wasserextract; dieses wird in Wasser aufgelöst, und die Abscheidung des Absatzes durch Erwärmung und Zumischung einer Lösung von reinem basischen essigsauren Blei befördert, mit welchem letzteren jedoch die Flüssigkeit nicht ausgefällt werden darf. Sie wird filtrirt und wieder zum Extract abgedampft, in Wasser gelöst, und die Abscheidung des Absatzes durch Bleisalz befördert. Diefs wird noch einige Male wiederholt, bis sich das Extract fast ohne Absatz auflöst. Alsdann wird die Flüssigkeit mit dem basischen Bleisalz fast ausgefällt, zur Syrupsconsistenz abgedampft, und an einem kühlen Ort ruhig stehen gelassen, wobei das Salicin krystallisirt. Die Mutterlauge wird mit Wasser vermischt und genau mit basischem Bleisalz ausgefällt, worauf sie nach dem Abdampfen noch mehr Salicin gibt. Wird das Extract auf einmal ausgefällt, und kommt das Bleisalz im Ueberschufs hinzu, so gewinnt man weit weniger Salicin. Geschieht die Operation im Winter, und wird das meiste Wasser durch Gefrieren als Eis abgeschieden, so erhält man das Salicin leichter weifs und vom Weidengeruch frei, der ihm sonst sehr hartnäckig anhängt. Das Salicin aus Espenrinde hat diesen Geruch nicht.

Eine andere Bereitungsart des Salicins, die Aufmerksamkeit zu verdienen scheint, ist folgende von

Nees v. Esenbeck d. j. *). Man behandelt ein concentrirtes Decoct von Weidenrinde mit Kalkmilch, welche sich mit dem Gerbstoff der Rinde zu einem basischen unlöslichen Körper verbindet. Das Gemische wird geseiht, zur Syrupsconsistenz abgedampft, und alsdann mit Alkohol vermischt, welcher das Gummi niederschlägt; der Alkohol wird entweder in einem offenen oder in einem Destillationsgefäfse abgedampft. Der Rückstand ist gelb und gibt nach gehöriger Concentration krystallisirtes Salicin, welches man durch Auspressen von der Mutterlauge befreit, mit ganz wenigem kalten Wasser auswäscht, und, wenn man will, nochmals in Wasser auflöst und umkrystallisirt. Noch einfacher bereitet man, nach demselben, das Salicin auf die Weise, dafs man in eine Extractionspresse zuerst grobes Kohlenpulver, darüber ein feuchtes Gemenge von gepulverter Weidenrinde mit Kalkhydrat, und darüber Alkohol von 90 Proc. bringt. Alsdann prefst man die Flüssigkeit hindurch, giefst etwas Wasser auf den Rückstand, um die rückständige Alkoholsolution auszupressen, und destillirt die abgelaufene blafsgelbe Flüssigkeit. Man erhält daraus blafsgelbe Krystalle von Salicin, die durch etwas kaltes Wasser schneeweifs werden.

Aufserdem sind noch mehrere Arbeiten über das Salicin herausgegeben worden. Peschier **) hat zu zeigen gesucht, dafs das Salicin eine Salzbasis ist. Buchner und Herberger ***) haben beweisen wollen, dafs es aus zwei Körpern zusammengesetzt sei, von denen der eine eine Art schwa-

*) Brandes's Archiv, XXXV. 129 u. 223.
**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 208.
***) Buchner's Repert. XXXVII. 58.

cher Basis (ein Subalkaloid), und der andere eine Art Säure (eine Untersäure) sei. Liebig *) hat nachgewiesen, dafs diese Angaben ganz ungegründet sind. Auch Duflos **) hat Versuche angegeben, die zeigen, dafs das Salicin keine basischen Eigenschaften hat.

Jules Gay-Lussac ***) hat seine, gemeinschaftlich mit Pelouze angestellte Analyse vom Salicin (Jahresb. 1832, p. 285.) wiederholt. Er bekam nun folgendes Resultat:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	55,49	4	56,94
Wasserstoff	6,38	5	5,81
Sauerstoff	38,13	2	37,25.

Die Abweichung der Rechnung von dem gefundenen Resultat erfordert jedoch eine Wiederholung dieser Analyse.

Piperin. Duflos †) hat das Verhalten des Piperins zu Säuren näher untersucht, und hat gezeigt, dafs es durch Behandlung mit denselben keine basischen Eigenschaften bekommt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es grofsentheils zerstört; aber von Schwefelsäure, die mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichtes Wasser vermischt ist, wird es, ohne Veränderung seiner Zusammensetzung, aufgelöst.

Henry und Plisson ††) haben das Piperin analysirt, und es aus Kohlenstoff 76,10, Wasserstoff 10,27 u. Sauerstoff 13,63 zusammengesetzt gefunden.

---

*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXIV. 41.

**) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. I. 214.

***) Annales de Ch. et de Ph. XLVIII. 111.

†) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. I. 221.

††) Journ. de Pharm. XVII. 449.

Caffëin.

Pfaff *) hat eine Untersuchung über das Caffëin angestellt. Seine Bereitungsmethode ist folgende: 6 Pfund grob gepulverte Kaffebohnen werden 24 Stunden lang mit 18 Pfund Wasser digerirt, und diefs 5 Mal wiederholt, indem man die beiden letzten Male jedesmal 9 Pfund Wasser nimmt. Die erhaltene Infusion wird zuerst mit Bleizucker und dann mit Bleiessig gefällt, wobei die oben erwähnte Kaffesäure und der Kaffegerbstoff in Verbindung mit Bleioxyd abgeschieden werden. Durch Schwefelwasserstoffgas wird die filtrirte Lösung vom Blei befreit, dann bis zu 8 Pfund Rückstand abgedampft, kochend mit etwas kohlensaurem Kali gefällt, welches Talkerde und Kalkerde abscheidet, durch Blutlaugenkohle filtrirt, noch weiter eingedampft und erkalten gelassen, wo das Caffëin krystallisirt. Die Mutterlauge gibt nach fernerer Verdunstung noch mehr Krystalle. Caffëin ist etwas gefärbt, wird aber farblos, wenn es in Alkohol von 70 Proc. aufgelöst und die Lösung freiwillig verdunsten gelassen wird, wodurch man es in silberweifsen, biegsamen Nadeln erhält. — Diese Darstellungsmethode unterscheidet sich von der von Garot angegebenen darin, dafs aus der Lösung Kalkerde und Talkerde gefällt werden, wodurch der Verunreinigung des Caffëins mit essigsaurer Kalkerde vorgebeugt wird. In Betreff der Eigenschaften des Caffëins möge noch Folgendes aus Pfaff's Abhandlung angeführt werden: Sein Geschmack ist rein bitter, weder süfslich, zusammenziehend, noch widrig. Bei + 19° ist sein spec. Gewicht 1,23. Es ist in 50 Th. Wassers von mittlerer Temperatur löslich; aber in wasserfreiem Alkohol, Aether

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 487.

und flüchtigen Oelen ist es ganz unlöslich. Sein bestes Lösungsmittel ist ein Alkohol zwischen 70 und 80 Proc. Von Salpetersäure wird es nicht zersetzt, selbst nicht im Kochen. Die Säure kann kochend abgedampft werden, und beim Erkalten schiefst das Caffein unverändert an, ohne dafs sich eine Spur weder einer Pflanzensäure, noch von Welter's Bitter zeiget. In Essigsäure löst sich das Caffein leicht auf. Kaustische Lauge löst es in gröfserer Menge, als ein gleiches Volumen Wasser auf. Pfaff hat auch eine Analyse davon gemacht, wodurch, nach einer Mittelzahl von 3 Versuchen, 39,8 Kohlenstoff, 6,6 Wasserstoff, 20,8 Stickstoff, 32,8 Sauerstoff erhalten wurden. Dieses Resultat hat weniger Kohlenstoff, aber mehr Sauerstoff und Wasserstoff gegeben, als Pelletier's und Dumas's Analyse (Jahresb. 1825, p. 174.).

Kaffe-Aroma. Ueber den eigenen, aromatisch riechenden Stoff, welcher den gebrannten Kaffe charakterisirt, und von dem ich vorher bei der Kaffesäure anführte, dafs ihn Pfaff für ein Zerstörungsproduct von der Röstung der Kaffesäure halte, hat Zenneck Versuche angestellt *). Er sammelte diesen Stoff in Verbindung mit Wasser auf, indem er feines Pulver von gebranntem Kaffe mit einer concentrirten Lösung von Weinsäure oder Phosphorsäure vermischte und aus einer Retorte destillirte. Dadurch wurde ein Wasser erhalten, welches, aufser dem Aroma, brenzlichen Essig enthielt, welcher mit Bleioxyd oder Kupferoxyd weggenommen werden mufste, worauf die Flüssigkeit nochmals destillirt wurde. Das Destillat verhält sich zu Pflanzenfarben ganz indifferent, und hat in hohem Grade das Kaffe-

*) Buchner's Repertorium, XXXVII. 347.

Aroma. Von Alkali wird dasselbe so gebunden, dafs der Geruch verschwindet, aber Säuren entwickeln ihn wieder. Gleichwohl wird das Aroma nach mehrstündiger Vereinigung mit einem Alkali oder einer alkalischen Erde zersetzt, und alsdann durch Säuren kein Kaffegeruch mehr daraus entwickelt.

Sinapin.

Die im vorhergehenden Jahresb., p. 221, angeführten Versuche von Pelouze, über die sogenannte Senfsäure, haben eine neue Reihe von Versuchen veranlafst, angestellt von den Entdeckern der Senfsäure, von Henry d. j. und Garot*). Sie zeigen darin, dafs es keine Senfsäure gibt, dafs von den beschriebenen Salzen dieser Säure kein einziges existirt, dafs Alles ein Irrthum war, entsprungen aus dem Vorurtheil, dafs die Substanz, die sie Schwefelsenfsäure genannt hatten, saure Eigenschaften haben soll. Diese Substanz soll nicht mehr in dem Senföl, sondern in dem Senfsaamen selbst gesucht werden, welcher, nach ihren neueren Versuchen, keine Schwefelcyan-Verbindung enthält, wie es Pelouze wahrscheinlich zu machen suchte. Diesen neuen Körper haben sie *Sulfosinapisin* genannt, was wir ohne Anstand in *Sinapin* umändern können.

Das Sinapin wird sowohl aus schwarzem, als aus weifsem Senf, so wie aus Turritis glabra erhalten. Man kocht grob zerstofsenen Senf mit seinem 5 bis 6fachen Gewicht Wassers, filtrirt und prefst aus, und dampft im Wasserbade zur Honigconsistenz ab. Dieser Rückstand wird mit dem 6- bis 8fachen Volumen wasserfreien Alkohols vermischt, wobei Gummi, Farbstoff etc. ungelöst bleiben. Die

*) Journ. de Pharm. XVII. 1. 271. 276.

Alkohollösung wird im Wasserbade abdestillirt und der syrupdicke Rückstand stehen gelassen, wobei das Sinapin allmälig in Krystallen anschiefst. Man läfst die Mutterlauge abfliefsen, prefst die Krystalle aus, und löst sie dann in Alkohol, aus welchem sie beim freiwilligen Verdunsten reiner anschiefsen. Um sie vollkommen farblos zu erhalten, kann diefs mehrere Male wiederholt werden. Aus der abgegossenen Mutterlauge kann nach neuem Abdampfen noch mehr Sinapin erhalten werden; dieses ist aber röthlich gefärbt von einem Fett, welches sich mit Aether ausziehen läfst.

Das Sinapin hat folgende Eigenschaften: Es ist weifs, leicht, voluminös, schmeckt anfänglich bitter, dann senfartig, ist sowohl in Wasser, als in Alkohol löslich, und krystallisirt aus beiden kochendheifs gesättigten Auflösungen. Die Krystalle sind feine Nadeln, zu warzenförmigen oder blumenkohlähnlichen Vegetationen zusammengewachsen; sie krystallisiren aus sauren Lösungsmitteln mit Beibehaltung ihrer Eigenschaften. Das Sinapin besitzt weder basische noch saure Eigenschaften; bei der trockenen Destillation gibt es Ammoniak, verbunden theils mit Kohlensäure, theils mit Schwefelwasserstoff. Wird seine Auflösung in Wasser mit etwas Chlor versetzt, so färbt sie sich braun, es bildet sich Schwefelsäure, und die Flüssigkeit bekommt den Geruch nach Blausäure. Mit concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäure destillirt, erhält man ein saures Liquidum, dessen Reactionen denen der Schwefelcyanwasserstoffsäure ähnlich sind. Von Salpetersäure wird es unter Entwickelung von Stickoxydgas aufgelöst, die Flüssigkeit wird roth und enthält Schwefelsäure. Salzsäure löst dasselbe mit grüner Farbe und entwickelt in der Wärme Blausäure. Ueber

die Wirkung der Alkalien geben sie an, dafs das Sinapin, in einer Kalilauge aufgelöst und destillirt, flüchtiges Senföl gebe, während ein Schwefelcyanur in der Retorte bleibe. Diese Angabe wurde von Robiquet und Boutron nicht bestätigt gefunden. Die Auflösung in kaustischem Kali wird zuerst rothgelb und dann grün, aber dessen ungeachtet kann nachher ein guter Theil vom Sinapin wieder erhalten werden, wenn das Alkali mit einer Säure gesättigt wird. Aus seiner Auflösung in Ammoniak wird es durch bloſse Verdunstung erhalten. Wird eine trockene Verbindung von Kali mit Sinapin erhitzt, so bildet sich Schwefelcyancalcium. Eine Lösung von Sinapin röthet aufgelöste Eisenoxydsalze, fällt Kupferoxydsalze, desgleichen salpetersaures Quecksilberoxydul und salpetersaures Silberoxyd mit weiſser Farbe. Wird eine Lösung des letzteren Salzes mit einer Lösung von Sinapin genau ausgefällt, filtrirt, ein etwa vorhandener Ueberschuſs von Silbersalz durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, die Säure mit Alkali oder kohlensaurem Kalk genau gesättigt, und die Auflösung abgedampft, so bleibt eine grüne organische Substanz zurück. Diese schöne Andeutung lieſsen sie indessen unbenutzt; sie begnügten sich, nur die Vermuthung zu äuſsern, daſs das Sinapin vom Silbersalz in Schwefelcyan, welches sich in Verbindung mit Silber abschied, und in diese grüne Substanz zerlegt worden sei. Die Analyse gab für die Zusammensetzung des Sinapins: Kohlenstoff 57,920, Wasserstoff 7,795, Stickstoff 4,940, Schwefel 9,657, Sauerstoff 19,688. — Wiewohl nicht mit Sicherheit behauptet werden kann, daſs eine Vereinigung so vieler Elemente nothwendig voraussetze, daſs das Sinapin wenigstens zwei zusammengesetzte Atome enthalte, das heiſst, daſs

es ein zusammengesetztes Atom der zweiten Ordnung sei, so ist doch diese letztere Ansicht sehr wahrscheinlich.

Diese Versuche sind nicht ohne Wiederholungen von Seiten Anderer geblieben. Fauré *), so wie Robiquet und Boutron Charlard **) haben diese Angaben noch bestätigt und weiter ausgedehnt. Ihre Hauptabsicht war dabei, darzuthun, dafs das flüchtige Senföl im Senfsaamen eben so wenig fertig gebildet enthalten sei, wie das Bittermandelöl in den bitteren Mandeln; und auf eine entscheidende Weise haben sie gezeigt, dafs das Senföl erst durch den Einflufs des Wassers gebildet werde ***). Sie zeigten, dafs wenn Senf zuerst vom fetten Oel (welches nichts vom flüchtigen enthält) befreit, und dann mit Alkohol ausgezogen wird, in diesem keine Spur flüchtiges Oel zu finden ist, und dafs alsdann auch der Rückstand bei der Destillation mit Wasser kein flüchtiges Oel gibt. Vermischt man das Wasser, womit der Senf vor der Destillation angerührt wird, mit einer Mineralsäure oder einem Alkali, so erhält man bei der Destillation ebenfalls keine Spur flüchtigen Oels, wiewohl das schon gebildete Senföl weder von Säuren, noch von Alkalien zersetzt wird. Welchen Antheil das Sinapin bei der Bildung des Oels habe, ist nicht ausgemacht; Fauré fand, dafs das nach dem Abde-

*) Journ. de Pharm. XVII. 299.

**) A. a. O. 279.

***) Creuzburg (in Buchner's Repert. XXXVII. 142.) hat es wahrscheinlich zu machen gesucht, dafs der Senf, wenn man ihn einige Tage lang mit Wasser in Berührung läfst, so dafs darin eine Gährung entsteht, bei der Destillation noch mehr flüchtiges Oel liefert.

stilliren des flüchtigen Oels in dem Destillationsgefäfs zurückbleibende Decoct von schwarzem Senf, auf die obige Weise behandelt, noch Sinapin lieferte.

Robiquet's und Boutron's Untersuchung enthält aufserdem noch manche wichtige Beiträge zur Kenntnifs des Senfs. Sie prefsten aus dem Senf das fette Oel aus; die rückständige Masse wurde zuerst mit Aether behandelt, welcher, aufser dem rückständigen Oel, einen röthlichen, fettartigen Körper auszog, welcher sich, nach Verdunstung des Aethers, vermittelst kalten Alkohols aus dem Oel ausziehen liefs. Nach Verdunstung des Alkohols blieb er zurück; er besafs keinen Geruch, aber einen scharfen, meerrettigartigen Geschmack. Er war nicht flüchtig. Enthielt der zu seiner Ausziehung angewandte Aether etwas Säure, so besafs die scharfe Substanz zugleich die Eigenschaft, Eisenoxydsalze roth zu färben, ohne dafs jedoch eine Spur von Sinapin darin zu entdecken war. — Mit der mit Aether behandelten Masse färbt sich Alkohol dunkelroth, und aus der bis zur Syrupsconsistenz abgedampften Lösung krystallisirt Sinapin.

Wurde dagegen die durch Auspressen vom fetten Oel befreite Masse mit wasserfreiem Alkohol ausgekocht, so wurde eine grüngelbe Auflösung erhalten, aus welcher nach einigen Stunden eine Substanz herauskrystallisirte, die zwar in vieler Hinsicht dem Sinapin, so wie es oben beschrieben ist, glich, in anderer Hinsicht aber davon abwich. Es war nun alle Schärfe des Sinapins verschwunden, ohne dafs sich der mit Aether ausziehbare scharfe Körper in der Alkohollösung auffinden liefs, aus welchem Verhalten hervorzugehen scheint, dafs man bei der Behandlung des Senfs mit ungleichen Lösungsmitteln ungleich beschaffene Producte erhalte.

Das auf die letztere Art mit wasserfreiem Alkohol ausgezogene Sinapin krystallisirte in gelben Krystallen, die sich mit Aether von etwas Fett befreien liefsen. In Alkohol war es weniger löslich, als das zuvor erwähnte, und als das nach vorhergegangener Behandlung mit Aether erhaltene; aus seiner Lösung in Wasser krystallisirte es nicht mehr, sondern diese trocknete zu einem gelben, firnifsartigen Ueberzug ein, der zuletzt in Schuppen vom Glase abfiel, und die Eigenschaft, Eisenoxydsalze roth zu färben, fehlte ihm gänzlich. Im Uebrigen besafs es die anderen Eigenschaften des Sinapins. Bei der Analyse wurde darin eben so viel Schwefel wie im vorhergehenden gefunden, aber weniger Stickstoff, nämlich: Kohlenstoff 54,00, Wasserstoff 10,65, Stickstoff 2,84, Schwefel 9,37, Sauerstoff 23,14.

Fauré, der seine Versuche mit schwarzem Senf anstellte, fand, dafs derselbe, nach Ausziehung mit Aether, den gröfsten Theil seiner Schärfe behalten hatte, und mit dieser das Vermögen, mit Wasser flüchtiges Oel zu bilden. Wird er dagegen, nach der Behandlung mit Aether, mit Alkohol ausgezogen, so zieht dieser, aufser anderen Substanzen, auch Sinapin aus. Wird er zuerst mit Alkohol behandelt, so zieht dieser alle Schärfe aus, und dann kann kein flüchtiges Oel erhalten werden; aus dem Alkohol bekommt man auch alsdann Sinapin. Da Fauré, wie erwähnt, vergebens versucht hatte, aus dem mit saurem oder alkalischem Wasser gemengten Senf Senföl abzudestilliren, so untersuchte er das Decoct und fand, dafs Alkali aus dem sauren, und Säure aus dem alkalischen eine Substanz niederschlägt, die von kochendem Alkohol mit himmelblauer Farbe aufgelöst wird, und die nach Verdunstung des Al-

kohols mit grüner Farbe und mit ein wenig Sinapin gemengt zurückbleibt.

In der Wurzelrinde von Calotropis Mudarii, einem der Ipecacuanha ähnlich guten Brechmittel, hat Duncan *) eine eigene, nicht krystallisirende Substanz gefunden, die er *Mudarin* nennt. Dasselbe wird auf die Weise erhalten, daſs das Alkohol-Extract mit Wasser behandelt wird, welches Harz zurückläſst und das Mudarin auflöst. Nach Verdunstung des Wassers bleibt es in Gestalt einer durchsichtigen, hellbraunen, gesprungenen, extractartigen Substanz zurück, die sich vom Gefäſse leicht ablöst. Es ist geruchlos, hat aber einen ekelhaften bitteren Geschmack. In kaltem Wasser und Alkohol ist es leichtlöslich, unlöslich in Aether, Terpenthinöl und Baumöl. Diese Substanz hat die merkwürdige Eigenschaft, daſs ihre etwas concentrirte wäſsrige Auflösung beim allmäligen Erhitzen schon bei +23°,3 unklar wird. Bei +32° hat sie ihre Durchsichtigkeit verloren, bei +35° gelatinirt sie, bei +37° zieht sich das Coagulum zusammen und die Flüssigkeit wird frei, bei +82°,35 ist es zu einer geringen Masse von pechartiger Consistenz zusammengezogen, die beim Siedepunkt des Wassers so bleibt. Dabei hat das Mudarin eine analoge Veränderung wie das geronnene Eiweiſs erlitten, so, daſs es sich beim Erkalten nicht wieder auflöst, und sich die getrübte Auflösung dabei nicht klärt, und daſs es sich in frisch aufgegossenem Wasser nicht sogleich wieder auflöst. Nach einigen Tagen indessen löst es sich wieder auf. Von Weingeist wird die Löslichkeit sogleich wieder hergestellt, aber das Gerinnungs-

Mudarin.

*) Phil. Mag. and Annals of Phil. X. 465.

Phänomen findet nicht statt, so lange die wäfsrige Lösung Weingeist enthält, welcher erst abgedunstet werden mufs. Man findet nicht angegeben, ob in der gekochten Flüssigkeit, woraus sich das Mudarin abgeschieden hat, etwas zurückbleibt.

Krystallisirter Stoff aus Elaterium.

Hennel *) hat einen krystallisirten Stoff entdeckt, der sich mit dem Elaterium aus dem ausgepreſsten Saft der Springgurke ausscheidet. Er extrahirte 100 Gran Elaterium mit Alkohol von 0,822, so lange er noch davon Geschmack oder Farbe bekam. Der gröſsere Theil des Alkohols wurde von der Auflösung abdestillirt, worauf diese beim Erkalten Krystalle absetzte, die durch Blattgrün grün gefärbt waren, welches sich jedoch durch wiederholtes Abwaschen mit kleinen Antheilen kalten Aethers wegnehmen liefs, wovon 2 Unzen verbraucht wurden. Es blieben 40 Gran feine weiſse Krystalle zurück. Der Aether, so wie der Alkohol, hinterlieſsen nach dem Verdunsten ein grüngefärbtes Harz, in welchem die medicinische Kraft des Elateriums enthalten ist.

Der krystallisirte Stoff hat einen bitteren Geschmack, schmilzt zwischen + 150° und 200°, ist entzündlich und verbrennt mit ruſsender Flamme. Er scheint keine basischen Eigenschaften zu haben. In Wasser ist er wenig oder nicht löslich; er löst sich dagegen in seinem 5fachen Gewicht kalten, und dem 2fachen Gewicht kochenden Alkohols von 0,825 auf; aus der gesättigten Lösung setzt er sich in Krystallen ab. 100 Th. kalten Aethers lösen nur 0,85 Th. auf. In verdünnten Säuren ist er nicht löslicher als in Wasser. Seine Auflösung in Alkohol trübt nicht

*) Journal of the roy. Inst. I. 532.

die Salze von Blei, Silber oder Eisen. Nach Hennel besteht er aus Kohlenstoff 17, Wasserstoff 11 und Sauerstoff 18; es ist aber nicht angegeben, ob hiermit Anzahl der Atome oder relative Gewichte verstanden sind. Das Elaterium fand Hennel zusammengesetzt aus 0,44 krystallisirter Substanz, 0,17 wirksamem Harz mit Blattgrün, 0,06 Stärke und 0,27 Faserstoff.

Eine andere Untersuchung ist von Morries *) angestellt worden, welcher dieselbe krystallisirte Substanz erhielt, der sie aber nicht von dem mitfolgenden Harz durch Aether zu trennen verstand. Zur Darstellung derselben schreibt er übrigens vor, das Elaterium mit Alkohol von 0,825 zu extrahiren, zur Consistenz von Oel abzudampfen und die Masse in kochendes Wasser zu gieſsen, wobei sich ein krystallinischer Niederschlag bildet, der sich beim Erkalten des Wassers noch vermehrt. Morries fand darin das Wirksame des Elateriums.

Emmet **) hat aus der Wurzelrinde von Liriodendron tulipifera einen eigenen krystallinischen Stoff ausgezogen, den er *Liriodendrin* nennt. Man extrahirt die Rinde mit Alkohol, destillirt diesen dann ab, und concentrirt zuletzt in einem offenen Gefäſse zur Honigdicke. Aus dieser Flüssigkeit scheiden sich ölartige Tropfen ab, welche Liriodendrin enthalten, und welche man besonders nimmt. Zu der eingekochten Flüssigkeit werden einige Tropfen Ammoniak gesetzt, welches das übrige Liriodendrin sogleich niederschlägt. Es wird, zur Ausziehung von Harz und Farbstoff, mit einer wäſsrigen Lösung von kaustischem Kali so lange gewa- Liriodendrin.

*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXVII. 163.
**) Journ. de Pharm. XVII. 400.

schen, als sich diese noch färbt. Der Rückstand wird getrocknet und bei einer Temperatur von +38° in concentrirtem Alkohol aufgelöst. Die Lösung ist olivengrün, sie wird mit Wasser vermischt, bis sie wie eine weifse Milch geworden ist; beim Erkalten setzt sich alsdann das Liriodendrin in Krystallen, oder wenn nicht Wasser genug vorhanden war, als ein bräunliches, harzartiges Magma ab. Die milchige Flüssigkeit wird von den Krystallen abgegossen; diese bilden feine Blättchen, ähnlich der Borsäure, und werden durch Umkrystallisiren nadelförmig oder in kleinen rechtwinkligen Tafeln erhalten. Aus der milchigen Flüssigkeit erhält man zwar noch mehr Liriodendrin, aber nicht so rein. Die Rinde scheint davon 6 Proc. zu enthalten, wovon aber nur die Hälfte in reinen Krystallen erhalten wird. Diese Substanz, deren Darstellung wohl bedeutend verbessert werden könnte, besitzt einen bitteren Geschmack, der erst nach einer Weile in seiner ganzen Stärke bemerkbar wird. Es schmilzt bei +83°. Bei einer wenig höheren Temperatur gibt es einen weifsen Rauch, der sich als ein durchsichtiger, farbloser Ueberzug condensirt. Ein Theil aber wird zersetzt und hinterläfst eine braune, harte, harzartige, nicht flüchtige Masse. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, etwas mehr in kochendheifsem. Seine besten Lösungsmittel sind Alkohol und Aether. Die Lösungen sind farblos und reagiren weder sauer noch alkalisch. Jod färbt die Lösung gelb. Chlor verwandelt es in Harz. Salpetersäure soll es ohne Zersetzung auflösen, und soll davon abgeraucht werden können. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in ein braunes Harz, und von Salzsäure in eine grüne Materie verwandelt. Von Al-

ka-

kalien wird es nicht mehr aufgelöst als von Wasser, aber sie fangen bald an es zu zersetzen.

Bei der Destillation der Bucheln mit Wasser erhielt Herberger *) eine flüchtige Substanz, die er *Fagin* nennt. Sie hat einen bitteren Geschmack, einen unangenehmen Geruch und narkotische Eigenschaften; in Verbindung mit Säuren verliert sie den Geruch, und durch andere Basen wird er wieder hervorgerufen. Sie soll giftig sein. Es ist darüber eine ausführlichere und genauere Untersuchung erforderlich. Fagin.

In der Wurzel von Imperatoria Ostruthium ist von Osann eine krystallisirende Substanz entdeckt worden, die Wackenroder **), der sie näher untersucht hat, *Imperatorin* nennt. Die grob gepulverte Wurzel wird in einer Extractionspresse mit ihrem 2 bis 3fachen Gewicht Aethers ausgezogen. Der Aether wird bis zu $\frac{1}{5}$ Rückstand abdestillirt; beim freiwilligen Verdunsten des letzteren krystallisirt das Imperatorin. Der Aether enthält ein grüngelbes Oel aufgelöst, welches sich den Krystallen leicht beimischt, und wovon sie entweder durch neue Auflösung in Aether und freiwillige Verdunstung, oder auf die Weise befreit werden, dafs man sie mit 90procentigem kalten Alkohol behandelt, welcher das Oel auflöst, worauf man die Krystalle in kochendheifsem Alkohol auflöst und krystallisiren läfst. Auch kann man es ziemlich rein erhalten, wenn man die unreinen Krystalle in 80procentigem kochenden Alkohol auflöst und krystallisirt. Es behält gern einen Antheil vom flüchtigen Oel der Wurzel zurück; durch Schmelzen läfst es sich ver- Imperatorin.

*) Brandes's Archiv, XXXV. 149.
**) A. a. O. XXXVII. 341.

flüchtigen, worauf man die Masse auflöst und krystallisiren läfst. Vermittelst einer kalten Lauge von kaustischem Kali kann man das fette Oel ausziehen, worauf das Alkali mit kaltem Weingeist abgewaschen, und der Rückstand in kochendem Alkohol aufgelöst wird.

Das Imperatorin bildet farblose, glasglänzende, durchsichtige, geschobene 4seitige Prismen, schmeckt brennend und pfefferartig, ist geruchlos und schmilzt bei +75° unter Ausstofsung von Dämpfen, die zum Niesen reizen. Bei der trockenen Destillation wird es zersetzt, gibt aber dabei kein Ammoniak. In Wasser ist es nicht löslich. Alkohol von 80 Proc. löst bei +15° 0,0711 seines Gewichts davon auf. Die Lösung zeigt weder saure noch basische Eigenschaften und wird von Wasser gefällt. Von Aether, Terpenthinöl und Baumöl wird es aufgelöst. Kaustisches Ammoniak löst wenig davon auf. Eine warme Lauge von kaustischem Kali löst es vollständig auf, und Säuren schlagen es daraus unverändert nieder. Mit Jod verbindet es sich zu einer rothbraunen Masse, von welcher jedoch das Jod in der Wärme verfliegt. Salpetersäure löst es mit gelber Farbe auf. Wasser fällt es pomeranzenroth. Schwefelsäure löst es mit braunrother Farbe auf, und Wasser fällt es daraus in käsigen Flocken. Wakkenroder hat dasselbe mit dem Piperin verglichen, mit welchem es in einiger Hinsicht Aehnlichkeit hat.

Schillerstoff. Die im Jahresb. 1829, p. 279, erwähnte Substanz, die man Schillerstoff genannt hat, ist von Minor *) aus der Kastanienrinde (Aescul. Hippocast.) ausgezogen worden. Die Infusion wird mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt, durch Schwe-

*) Brandes's Archiv, XXXVIII. 130.

felwasserstoff vom überschüssigen Bleioxyd befreit, und die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade zur Syrupsconsistenz abgedampft, worauf sie zu einer mit weifsen Krystallen erfüllten Masse erstarrt. Mit ganz wenigem destillirten Wasser angerührt, wird die Masse dünner, ohne dafs sich die Krystalle auflösen, und diese können dann auf ein Filtrum genommen und ausgeprefst werden. Die characteristische Eigenschaft dieser Substanz besteht darin, dafs selbst eine höchst geringe Quantität davon, in Wasser aufgelöst, eine Flüssigkeit bildet, welche im Durchsehen schwach gelb ist, im zurückgeworfenen Licht aber schön blau schillert. Wasser löst indessen nicht mehr als $\frac{1}{300}$ auf, wasserfreier Alkohol $\frac{1}{200}$, 82 procent. Alkohol $\frac{1}{100}$, und Spiritus vini rectificatus $\frac{1}{80}$. In Aether und Terpenthinöl ist sie unlöslich. Säuren benehmen der Auflösung die Eigenschaft zu schillern, aber Alkali stellt sie wieder her. — Unbekannt mit Minor's Versuchen, hat Dahlström dieselbe Substanz dargestellt, und mir eine ziemlich bedeutende Quantität davon mitgetheilt. Er schlägt dafür den Namen *Aesculin* vor.

Krystalle in der Vanille.

Bley *) hat die Krystalle aus den Schoten von Epidendron Vanilla, die man dem blofsen Ansehen nach für Benzoësäure hielt, untersucht, und hat gefunden, dafs sie nicht sauer, sondern eine eigene Art Stearopten sind, welches in Alkohol, in Aether und in Wasser schwerlöslich ist. Es verdient mit dem Styracin verglichen zu werden.

Berberin.

Bei einer Analyse der Berberitzenwurzel haben Buchner und Herberger **) eine Substanz ausgezogen, die sie *Berberin* nennen. Man bereitet

*) Brandes's Archiv, XXXVIII. 132.
**) Buchner's Repertorium, XXXVI. 34.

ein Alkoholextract von der Wurzel, zieht es mit Wasser aus, versetzt die gelbe Lösung mit etwas Ammoniak, welches einen pulverförmigen, braunen, absatzartigen Körper niederschlägt, trocknet darauf die Flüssigkeit ein, und löst das Berberin in Alkohol auf, welcher dabei eine geringe Portion ungelöst läfst. Nach Verdunstung des Alkohols bleibt das Berberin rein zurück. Es gleicht einem Extract, ist braungelb, in dünnen Scheiben mit gelber Farbe durchsichtig, riecht nach der Wurzel, schmeckt bitter und wird an der Luft weich. In Wasser und in Alkohol ist es löslich, nicht in Aether. Die Lösung ist braungelb und wird von Alkali rothbraun, wie Rhabarber-Infusion. Säuren stellen die Farbe wieder her. Mit Bleiessig gefällt, oder mit Bleioxyd digerirt und vom Oxyd wieder geschieden, hat das Berberin veränderte Eigenschaften bekommen. Von neutralem essigsauren Blei wird es nicht gefällt. Von Zinnchlorür und von salpetersaurem Wismuthoxyd wird es mit gelber Farbe gefällt. Cyancalcium und Cyaneisenkalium coaguliren seine wäfsrige Auflösung. Quecksilbercyanid trübt sie nicht. Von Gerbstoff dagegen wird es mit hellgelber Farbe gefällt. Es bestand aus Kohlenstoff 60,3, Wasserstoff 4,4, Stickstoff 13,2, Sauerstoff 22,1.

Asparagin. Kodweifs *) hat das Asparagin analysirt. Er fand, dafs die Krystalle, bei einer +90° nicht übersteigenden Temperatur, ein ganz ammoniakfreies Wasser verloren und zu einem weifsen Mehl zerfielen. Die Menge des Wassers betrug 0,1324 vom Gewicht der Krystalle. Das wasserfreie Asparagin war zusammengesetzt aus Kohlenstoff 38,019, Wasserstoff 6,264, Stickstoff 19,957, Sauerstoff 35,760.

*) Geiger's Magazin, XXXV. 42.

Diefs stimmt nahe mit dem Verhältnifs überein, dafs das Asparagin 3 Mal den Sauerstoff des Wassers enthält, in welchem Fall sich das Resultat der Analyse der Formel $C^4H^4NO^3$ nähert. — Sonderbarerweise nähert sich auch Henry's und Plisson's Analyse (Jahresb. 1832, p. 291.) dieser Formel, obgleich sie in dem krystallisirten Asparagin kein Wasser fanden.

Carotin.

Bei einer Analyse der Mohrrüben hat Wakkenroder *) eine eigene krystallisirende Substanz darin gefunden, welche die Ursache der gelben Farbe der Wurzel ist; er hat sie *Carotin* genannt. Man erhält es aus dem Coagulum, welches sich beim Erhitzen aus dem ausgeprefsten Saft bildet. Von diesem Coagulum beträgt das Carotin 5,35 Proc., und läfst sich daraus durch Aether ausziehen. Auch kann man die zerriebenen Mohrrüben mit kaltem Wasser auswaschen, den Rückstand trocknen und das Carotin daraus mit Aether ausziehen. In beiden Fällen läfst man den Aether verdunsten, bringt das goldgelbe Gemische von Carotin und Fett einige Minuten lang mit kaustischem Ammoniak in Berührung, welches das meiste Fett auflöst, und löst das Ungelöste in Aether, den man, um die Verdunstung zu verlangsamen, mit ein wenig Alkohol vermischt; nach dem freiwilligen Verdunsten bleiben kleine, von Fett umgebene, rubinrothe Krystalle von Carotin zurück. Man wiederholt die Behandlung mit Ammoniak und Aether nochmals; in dem Grade als das Fett entfernt wird, wird das Carotin in Aether schwerlöslicher. Vielleicht könnten diese Krystalle auf Löschpapier von dem meisten Fett befreit werden. Das Carotin bildet kleine, rubinrothe Schup-

*) Geiger's Magazin, XXXIII. 144.

pen, ohne Geruch und Geschmack; in der Wärme erweicht es, ohne zu schmelzen; es ist nicht flüchtig und wird bei höherer Temperatur zersetzt. In Wasser ist es unlöslich; von wasserfreiem Alkohol und Aether wird es fast nur zufolge des eingemengten fetten Oeles aufgelöst; dagegen ist es in fetten Oelen sehr leichtlöslich. Die gelbe Farbe, welche die Butter durch Mohrrüben erlangt, rührt von aufgelöstem Carotin her. Essigsäure und Alkalien lösen es nicht auf. Für sich wird es nicht von der Luft und vom Sonnenlicht verändert, aber in seiner Auflösung in fettem Oel wird es sehr rasch zerstört, in dem Grade als das Fett ranzig wird.

Granadin.

Bei einer Analyse der Wurzelrinde des Granatbaumes hat Latour de Trie *) einen krystallisirten Stoff gefunden, den er für eigenthümlich hält und den er Granadin nennt. Er ist schon vorher von Mitouart beobachtet und für Mannazukker erklärt worden. Nicht genug, dafs diefs die Aufmerksamkeit erregen mufste, auch alle Eigenschaften dieses Körpers stimmen mit denen des Mannazuckers überein, und selbst die Analyse, von Guiart d. j., weicht nicht (mit Ausnahme eines zufälligen Stickstoffgehalts von 1 Proc.) von Prout's Analyse des Mannazuckers ab.

Flechtenbitter.

Herberger **) hat einige Untersuchungen über das Flechtenbitter aus dem isländischen Moos angestellt; er nennt es Ceratrin. Das Bemerkenswertheste aus dieser Untersuchung ist, dafs diese Substanz durch anhaltendes Kochen mit Wasser in eine braune, pulverförmige, geschmack- und geruchlose Masse verwandelt wird. Auch durch Kochen mit

*) Journ. de Pharm. XVII. 601.

**) Buchner's Repert. XXXVI. 226.

Alkohol werden ihre Eigenschaften verändert, und nach Verdunstung des Alkohols bleibt eine harzartige Materie von gleicher Beschaffenheit mit dem braunen Pulver zurück. Herberger hat salzartige Verbindungen mit Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, Weinsäure und Galläpfelsäure hervorzubringen gesucht, die jedoch bei näherer Prüfung alle wieder zu Nichts werden möchten.

Eigene Substanz aus Amygdalus Persica.

Crouseilles *) hat in den Blättern von Amygdalus Persica eine eigene Substanz gefunden, die er für eigenthümlich hält. Die Blätter werden mit Wasser gekocht, das Decoct mit Bleizucker-Lösung gefällt, filtrirt, durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, im Kochen mit reiner Magnesia gesättigt, zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, und diese Auflösung zur Syrupsdicke abgedampft. Sie ist grasgrün, aber beim völligen Eintrocknen verliert sich diese Farbe, und es bleibt eine bräunliche, harte, gummiartige Substanz von süfslich bitterem Geschmack zurück, die an der Luft feucht wird (von eingemengtem essigsauren Kali und essigsaurer Talkerde), und in Alkohol und Wasser löslich, in Aether unlöslich ist.

Analyse von Opium.

Biltz **) hat Analysen vom Opium angestellt, und zwar sowohl von orientalischem, als solchem, welches zu Erfurt aus Mohn erhalten war, mit folgenden Resultaten:

---

*) Journ. de Chim. med. VII. 22.

**) Trommsdorff's N. Jour. der Pharm. XXIII. 245.

Bestandtheile.	Orientalisches Opium.	Op. von blauem Mohn gesammelt zu Erfurt 1830.	Desgl. gesammelt 1829.	Op. von weifsem Mohn gesammelt zu Erfurt 1829.
Morphin	9,25	20,00	16,50	6,85
Narcotin	7,50	6,25	9,50	33,00
Mekonsäure (unrein)	13,75	18,00	15,00	15,30
Extractivstoff, bitterer	6,50	5,00	12,75	4,25
Extractivstoff, weniger bitter	15,50	3,50	7,00	6,75
Extract-Absatz	7,75	4,75	3,75	2,20
Pflanzeneiweifs	20,00	17,50	12,85	13,00
Balsam (Harz mit fettem Oel)	6,25	7,65	9,75	6,80
Cautschuck	2,00	10,50	3,25	4,50
Gummi mit Kalk	1,25	0,85	0,80	1,10
Schwefelsaures Kali	2,00	2,25	2,50	2,00
Phosphors. Kalk-, Eisenoxyd-, Thonerde	1,50	1,85	1,50	1,15
Pflanzenfaser und fremde Stoffe	3,75	0,80	0,75	1,50
Ammoniak u. flüchtiges Oel, Spuren				
Verlust	3,00	1,10	4,10	1,60
	100,00	100,00	100,00	100,00

Als allgemeine Resultate dieser Analysen führt Biltz an: 1) dafs offenbar das europäische Opium an Morphin nicht ärmer ist, als das orientalische; 2) dafs Opium von derselben Mohnart, hinsichtlich der relativen Menge der Bestandtheile, nicht vollkommen gleich ist; 3) dafs von kaltem Wasser alles Morphin vollständig aus dem Opium ausgezogen wird, und dafs ein Zusatz von Säure dabei eher hinderlich als vortheilhaft ist; 4) dafs die Wirkungen des Extractivstoffes mehr Aufmerksamkeit zu verdienen scheinen, als man bisher darauf verwandt hat, indem er an der medicinischen Kraft des Opiums gewifs Theil hat; 5) dafs es aus diesen Analysen höchst wahrscheinlich wird, dafs das orientalische Opium nicht durch Auskochen des Mohns, sondern so, wie Biltz sein Opium gewann, nämlich durch Einschnitte in die Saamenkapseln, gewonnen wird.

Mittel, welche

Braconnot *) hat den Einflufs verschiedener

*) Journ. de Ch. med. VII. 705.

Substanzen auf die Weingährung untersucht. $\frac{1}{726}$ chlorigsaure Kalkerde in der Flüssigkeit aufgelöst, verhinderte gänzlich die Gährung. Selbst eine Röhre, welche ein wenig von diesem Salz enthielt, verhinderte, in dasselbe Gefäfs mit der Flüssigkeit gestellt, die Gährung.

die Gährung verhindern.

Salpetrige und schweflige Säure besitzen in demselben Grade dieses Vermögen, und selbst Schwefelblumen, zu der gährenden Flüssigkeit gemischt, verhindern den Fortgang der Gährung.

Am kräftigsten von allen wirken jedoch Quecksilberchlorid und arsenige Säure; schon $\frac{1}{4000}$ von einem derselben, zum Traubensaft gemischt, verhinderte die Gährung gänzlich.

Schwefelsäure, Salzsäure, Campher, Terpenthinöl, Quecksilber, Phosphor etc. wirkten nicht verhindernd.

Gährung u. deren Produkte.

Ammoniak in gegohrnen Getränken.

Döbereiner*) hat angegeben, dafs sich in allen gegohrnen Getränken Ammoniak findet, und in um so gröfserer Menge, bei je höherer Temperatur die Gährung vor sich ging. Man kann sich, sagt er, von der Gegenwart des Ammoniaks überzeugen, wenn man die gegohrne Flüssigkeit mit Kali vermischt und destillirt; vermischt man alsdann das zuerst Uebergegangene mit Platinchlorid, so bildet sich sogleich Platinsalmiak. Diefs erklärt, was aus dem Stickstoff des Pflanzenleimes wird, welcher in Thénard's Versuchen verschwand. Aufserdem gibt Döbereiner an, dafs alter Rheinwein Sauerstoffäther enthalte. Dafs Essigäther im Wein vorkommt, war bekannt.

Analyse von Hefe.

Diejenige Art Hefe, die sich beim längeren

*) N. Jahrb. der Ch. und Ph. 1831. III. 475.

Liegen des Weins auf Fässern absetzt, besteht, nach der Analyse von Braconnot *), aus:

Pflanzeneiweifs, etwas verändert, und ein Theil in demselben Zustand, wie nach dem Gerinnen durch Wärme	20,70
Weiches, grünes Fett, Blattgrün . . .	1,60
Wachsartiges Fett	0,50
Phosphorsaurer Kalk	6,00
Weinsaurer Kalk	5,25
Zweifach weinsaures Kali	60,75
Weinsaure Talkerde	0,40
Schwefelsaures u. phosphorsaures Kali .	2,80
Kieselerde, gemengt mit Sandkörnern . .	2,00
Gummi, rother Farbstoff der Trauben, eisengrünender Gerbstoff in kleinen, unbestimmten Mengen.	
	100,00.

Das hierin vorkommende veränderte Pflanzeneiweifs unterscheidet sich, nach Braconnot's Versuch, darin von dem gewöhnlichen, dafs es nicht von verdünnten Säuren aufgelöst und, wie Käsestoff, selbst von Essig gefällt wird, aber in Verbindung mit Kali gibt es nicht, wie jener, eine leimende Verbindung. Im Uebrigen ist es, wie Käsestoff, in Kalkwasser löslich; diese Lösung gerinnt aber beim Erhitzen, worauf das Geronnene nicht mehr von Alkali gelöst wird. Letzteres findet auch nicht mit Käsestoff statt. Braconnot hält einen geringen Gehalt vom Gerbstoff der Trauben in diesem Pflanzeneiweifs für die Ursache dieses abweichenden Verhaltens vom Käsestoff.

Uebrigens leugnet Braconnot auf das Be-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 59.

stimmteste den von Couverchel (p. 198) angenommenen Stärkegehalt in den Trauben.

Alkoholgehalt im Wein.

Ginjal *) hat die besten portugiesischen Weine auf ihren Gehalt an Alkohol untersucht. Alle Angaben vor ihm, von Brande, Henderson, Prout, bestimmen den Alkoholgehalt höher, als er von Natur im Wein enthalten ist. Der höchste Gehalt, den Ginjal fand, ist 13,6 Proc. Alkohol von 0,825 spec. Gewicht. Was man in England darüber gefunden hat, war später zugemischt.

Zu erkennen, woraus ein Weingeist destillirt ist.

Göbel **) hat eine Methode angegeben, zu erkennen, aus was für Material ein Weingeist bereitet ist. Sie beruht auf folgendem Umstand. Jeder Weingeist wird bei seiner Gewinnung mit einem Fuselöl vermischt, welches von ungleichen Pflanzenstoffen verschieden ist. Dieses Fuselöl kann mit kaustischem Alkali vereinigt, und der Weingeist von der Flüssigkeit abdestillirt werden, ohne dafs das Oel mitfolgt, worauf das Fuselöl, durch Sättigung des Alkali's mit einer Säure, abgeschieden und sein Geruch, zwar etwas verändert, aber stark und characteristisch hervorgerufen wird. Da Gerüche nicht beschrieben werden können, so ist erforderlich, dafs derjenige, welcher hiervon Anwendung machen will, besondere Versuche anstelle mit Kornbranntwein, Kartoffelbranntwein, Franzbranntwein, Rum, Arrac etc., um diese verschiedenen Gerüche kennen zu lernen. Am besten ist es hierbei immer, mit demjenigen Weingeist, von dem man glaubt, dafs er in Betracht komme, eine Gegenprobe zu machen. Um diese Prüfung anzustellen, nimmt man 2 bis 4 Loth Branntwein, löst 3 bis 6 Gran kau-

*) Pharm. Centralblatt, II. 769.
**) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. III. 225.

stisches Kali in etwas Wasser auf, und vermischt damit den Branntwein; alsdann kocht man das Gemische, bis aller Alkohol verflüchtigt, oder bis 1 bis 1½ Drachmen Flüssigkeit übrig sind, worauf man sie erkalten läſst und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Uebersättigung des Alkali's vermischt. Der Geruch des Fuselöls kommt alsdann hervor, nicht in der Art, wie ihn dasselbe vor der Vereinigung mit Kali hat, sondern anders, aber für jede Art Fuselöl bestimmt verschieden.

Reinigung des Weingeists vom Fuselöl.

Auf diese Erfahrung hat Göbel ferner eine Reinigungsart des Branntweins vom Fuselöl gegründet, die darin besteht, daſs man zu dem nochmals zu destillirenden Branntwein, auſser Kohle, ein wenig kaustische Kalilauge setzt, von welcher das Fuselöl bei der Destillation gebunden wird, und womit Göbel einen vollkommen reinen Alkohol erhalten haben will. Der Vorschlag ist so einfach und so wenig kostbar, daſs er wohl Berücksichtigung verdient. Vielleicht könnte statt des Kali's Kalkhydrat angewendet werden.

Die im vorigen Jahresb., p. 301., angeführte Reinigungsmethode mit mangansaurem Kali ist von Erdmann*) versucht und unanwendbar gefunden worden, aus dem Grunde, weil ein Antheil Alkohol, nachdem das Salz das Fuselöl zerstört hat, von dem noch übrigen Salz in Aether verwandelt wird, wodurch man stets einen Branntwein von verändertem Geschmack und Geruch erhält. Eine ähnliche, schon öfter gemachte Erfahrung, in Beziehung auf die Unanwendbarkeit des chlorigsauren Kalks, ist von Chryselius**) gemacht worden.

---

*) Pharm. Centralblatt, II. 685.

**) A. a. O. p. 748.

Rothes Stoff aus Alkohol und Salpetersäure.

Rouchas *) hat bemerkt, dafs nach beendigter Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol, z. B. wenn man in 8 bis 10 Th. Alkohol 1 Th. höchst concentrirte Salpetersäure eingetropft hat, und das Gemische zuletzt in's Sieden gerathen ist, dasselbe eine intensive und schön rothe Farbe annimmt, wenn man die Säure mit etwas Alkali übersättigt. Diefs kommt jedoch nicht dem Alkohol allein, sondern mehreren anderen Pflanzenstoffen, z. B. Zucker, Gummi, Stärke, zu. Die rothfärbende Substanz ist noch nicht abgeschieden und untersucht worden.

Weinschwefelsäure, Zusammensetzung.

Durch eine Analyse des weinschwefelsauren Baryts haben **Liebig** und **Wöhler** **) näher zu ermitteln gesucht, wie die Weinschwefelsäure zusammengesetzt betrachtet werden soll. Sie fanden, dafs dieses Salz, welches in grofsen, wasserklaren, rechtwinkligen Tafeln krystallisirt war, von seinem Krystallwasser nicht befreit werden kann, ohne eine Zersetzung zu erleiden, die schon über +20° anfängt; zwischen 25° und 30° wird es milchweifs, und läfst sich dann noch zu Pulver reiben, aber beim Wiederauflösen hinterläfst es schwefelsauren Baryt. Ueber +40° hat es schon eine solche Zersetzung erlitten, dafs es beim Zerreiben teigig, und in Folge frei gewordner Schwefelsäure an der Luft feucht wird. Dieses Resultat stimmt mit der im Jahresb. 1832, p. 305., angeführten Erfahrung von **Serullas**, dafs sich dieses Salz, unter allmäliger Ausdünstung von Aether, in ein Gemenge von wasserhaltiger Schwefelsäure mit schwefelsaurem Baryt verwandelt, gut überein. Auf der anderen Seite steht es mit der Angabe von **Dumas** und **Boul-**

*) Journ. de Pharm. XVII. 117.

**) Poggend. Annalen, XXII. 486.

lay (Jahresb. 1829, p. 286.) im Widerspruch, dafs dieses Salz, welches nach ihren Versuchen 5 Atome Wasser enthält, beim Trocknen im luftleeren Raum bei +160° nur 19 Proc. davon abgebe, und bei weiterer Erhöhung der Temperatur, in Folge von abgeschiedenem Weinöl, fettig werde. — Man darf hoffen, von Dumas sowohl über dieses, als über mehrere seiner anderen, mit interessanten theoretischen Ansichten überraschend übereinstimmenden analytischen Resultaten, die von anderen Chemikern vergebens gesucht wurden, künftig noch einmal eine Erklärung zu erhalten. Bei der von Liebig und Wöhler angestellten Analyse wurde erhalten:

		Atome	
Schwefelsaurer Baryt	54,986	1	
Freie Schwefelsäure	19,720	1	
Kohlenstoff	12,370	4	=2 At. Alkohol.
Wasserstoff	3,060	12	
Sauerstoff	9,864	2	

Hier konnten also in dem krystallisirten Salz nicht mehr als 2 Atome Wasser gefunden werden, wenn man das Uebrige als Kohlenwasserstoff, C^4H^8, betrachtet. Also 3 Atome Wasser weniger, als Dumas u. Boullay gefunden hatten. Dessen ungeachtet war bei dieser Analyse das Salz frisch bereitet und nur lufttrocken angewendet worden, so dafs es ungefähr noch 1 Proc. Feuchtigkeit enthielt, nur um sicher zu wissen, dafs noch keine Zersetzung eingetreten sei. Sie bemerken bei dieser Gelegenheit, dafs man stets einen kleinen Ueberschufs von Schwefelsäure, das heifst etwas mehr als doppelt so viel, als die Baryterde sättigt, erhalte, was auch bei Gay-Lussac's Versuch über denselben Gegenstand der Fall gewesen ist. Dieser Umstand, des-

sen Ursache nicht ganz klar ist, im Fall er sich beständig zeigt und nicht durch Umkrystallisiren des Salzes wegfällt, erklären sie als eine Folge der Einmischung einer geringen Menge von Serullas's Sulfate double d'éther et d'hydrogène carboné, d. h. schwefelsäurehaltigem Weinöl (Jahresb. 1830, p. 252.). Aus diesen Versuchen schliefsen sie, dafs die Weinschwefelsäure aus 2 At. Schwefelsäure und 2 At. Alkohol besteht, von welchem das eine Atom Säure von Basen gesättigt wird, während das andere mit 2 Atomen Alkohol zu einer neutralen Verbindung verbunden bleibt. Als fernerer Beweis hierfür geben sie an, dafs krystallisirter weinschwefelsaurer Baryt, mit einem Ueberschufs von wasserfreiem kohlensauren Kali zusammengerieben und in einem Destillationsgefäfse erhitzt, ohne Schwärzung der Masse reinen Alkohol giebt, der nur einen unbedeutenden Geruch nach Aether hat. Und als weiteren Beweis gegen die lange angenommene, nun widerlegte Meinung, dafs die Weinschwefelsäure Unterschwefelsäure enthalte, führen sie an, dafs eine Lösung von weinschwefelsaurem Baryt nicht von Chlor getrübt, der unterschwefelsaure Baryt aber davon gefällt wird. Sie bemerken, dafs, wiewohl die Auflösung des weinschwefelsauren Baryts durch vorsichtige Verdunstung concentrirt werden kann, sich zuletzt doch etwas schwefelsaurer Baryt körnig absetze.

Salpeteräther, der nicht sauer wird.

Duflos*) hat bemerkt, dafs der alkoholhaltige Salpeteräther oder Aether nitrosus (nitricus der Pharm.) spirituosus, wenn er vollkommen von Wasser befreit wird, sich, ohne sauer zu werden, erhält. Seine Vorschrift zur Bereitung ist folgende: 2 Pfund feingeriebener Salpeter, 2 Pfund Schwefelsäure, zu-

*) Brandes's Archiv, XXXVI. 279., XXXVIII. 157.

vor bis auf 1,63 spec. Gewicht mit Wasser verdünnt, und 10 Pfund Alkohol von 95 bis 100 Proc. Alkoholgehalt, werden in einer Retorte mit einander vermischt, die mit einer geräumigen tubulirten Vorlage versehen ist, aus deren Tubus eine Röhre in Wasser geleitet wird. Das Gemische wird bei mäfsiger Hitze bis nahe zur Trockne abdestillirt. Das Destillat wird zuerst mit fein vertheiltem, trocknem Kalkhydrat vermischt, bis alle freie Säure gesättigt ist, und dann über 2 bis 3 Pfund feingeriebenen, wasserfreien, salpetersauren Kalk destillirt. Das zuerst übergehende $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{8}$ vom Gewicht des Destillats ist indessen sauer, und wird besonders genommen, worauf eine andere, vollkommen trockene Vorlage angelegt wird. Der nun übergehende Antheil ist nicht sauer, hat 0,808 bis 0,812 spec. Gewicht, und läfst sich Jahrelang aufbewahren, ohne sauer zu werden, so lange er nicht mit Wasser in Berührung kommt. Taucht man z. B. trocknes Lackmuspapier in diesen Spiritus, so wird es nicht davon geröthet; bringt man aber nachher einen Tropfen Wasser darauf, so wird der Fleck sogleich geröthet.

Braun*) hat dieselbe Erfahrung gemacht. Spiritus nitri dulcis, den er über Chlorcalcium destillirt hatte, erhielt sich, ohne jemals sauer zu werden. Diese Verfahrungsweise ist jedoch von Duflos verworfen worden, weil, nach ihm, dadurch leicht eine Einmischung von Chlorwasserstoffäther veranlafst werden kann, wodurch die Beschaffenheit des Präparats geändert wird. Der salpetersaure Kalk, einmal angeschafft und angewendet, kann nach vorherge-

*) Geiger's Magazin, XXXIII. 55.

gegangener Auflösung und Wiedereintrocknung unaufhörlich zu demselben Behuf angewendet werden.

Hydrothionäther.

Döbereiner *) hat, unter dem Namen Hydrothionäther, ein Product beschrieben, welches erhalten wird, wenn man Salzsäure mit Alkohol von 0,81 vermischt, in dem Gemische Schwefeleisen auflöst und nach 24 Stunden destillirt. Das Destillat riecht sehr stark nach Asa foetida, schmeckt nach Radischen, und wird mit Wasser milchig, worauf sich der gebildete Hydrothionäther in ölartigen Tropfen absetzt, die zu Boden sinken, aber auf reinem Wasser schwimmen. Er riecht nach Asa foetida, ist brennbar, und verbreitet beim Verbrennen den Geruch nach schwefliger Säure. Diese Substanz verdient näher untersucht zu werden.

Chloräther.

Morin's Angaben in Betreff der Zusammensetzung des Chloräthers (Jahresb. 1832, p. 302.) haben eine Arbeit von Liebig veranlafst, deren allgemeine Resultate im Laufe von 1831 **) mitgetheilt sind, wovon ich aber das Specielle aus einer, vor angefangenem Druck dieses Berichtes angekommenen, erst in diesem Jahre gedruckten Abhandlung***) entlehne. Liebig hat darin gezeigt, dafs Morin's Versuchen lauter Irrthümer zu Grunde liegen; dafs zwar, wenn ölbildendes Gas und Chlorgas, beide in reinem Zustande, über Wasser vermischt werden und sich zu Chloräther vereinigen, das Wasser sauer wird, aber nur ganz schwach, und keineswegs in dem Grade, als es der Fall sein müfste, wenn sich die Hälfte des Chlors in Salzsäure verwandelt hätte.

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 377.

**) Poggend. Annal. XXIII. 444.

***) Annalen der Pharmacie von Brandes, Geiger und Liebig, I. 182.

Aufserdem ist es bekannt, dafs Chlorkohlenstoff nicht von concentrirter Schwefelsäure zersetzt wird, während dagegen der sogenannte schwere Salzäther, der nach Morin mit dem Oel des ölbildenden Gases identisch sein soll, schon unter 100° davon zersetzt wird, unter Bildung von Salzsäure- und Kohlensäuregas, ohne Spur von schwefliger Säure.

Liebig hat die Erscheinungen bei der Bildung des Chloräthers näher untersucht. Wie rein auch die Gase angewendet werden mögen, so wird dabei doch stets eine geringe Menge freier Salzsäure gebildet, und das erhaltene Oel oder der Chloräther ist kein reines Product, er ist gelblich oder graulich. Warmes Wasser zieht daraus eine Substanz aus, welche bei Zusatz von kaustischem Kali und Erhitzen des Gemisches eine braune Farbe annimmt, gerade wie es mit dem schweren Salzäther der Fall ist. Dabei findet man, dafs der Chloräther von Kali braun, und von concentrirter Schwefelsäure, unter Entwicklung von ein wenig Salzsäure, schwarz wird, was dagegen nicht statt findet, nachdem der Chloräther von der zugleich gebildeten fremden Substanz gereinigt ist.

Der Reinigungsprozefs, welchen Liebig mit dem Chloräther vornimmt, besteht darin, dafs er ihn zuerst mit Wasser umdestillirt, wobei sich seine Menge etwas vermindert, und das Wasser einen Gehalt von freier Salzsäure und von Essigäther bekommt. Der umdestillirte Aether wird aber nun weder von Kali, noch von Schwefelsäure verändert. Von Kali wird er wohl im ersten Augenblick unklar, aber durch Waschen mit Wasser klärt er sich wieder. Um daraus die letzten Spuren fremder Stoffe zu entfernen, vermischte ihn Liebig mit concentrirter Schwefelsäure, und destillirte ihn davon ab. Er

wurde alsdann mit Wasser gewaschen und nochmals mit Schwefelsäure destillirt, ohne dafs sich dabei Salzsäure bildete, oder die Schwefelsäure sich färbte. In diesem Zustand der Reinheit ist sein spec. Gewicht 1,247 bei $+18^\circ$, und sein Kochpunkt bei $+82^\circ,4$. Dabei ist jedoch zu erinnern, dafs er unter Wasser schon siedet, wenn die Temperatur desselben erst $+75^\circ\frac{2}{3}$ ist. Von Kalium wird der Chloräther zersetzt, das Kalium schwillt zu Chlorkalium auf, und entwickelt bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoffgas, und in der Wärme ein Gemenge von Wasserstoffgas und ölbildendem Gas mit Gas von Chloräther. Selbst ein Ueberschufs von Kalium zersetzt den Chloräther nicht vollständig, aber was übrig bleibt, kann anders zusammengesetzt sein. Das bei gewöhnlicher Temperatur entwickelte Gas brennt mit blauer, nicht leuchtender, das in der Wärme entwickelte mit grüner Flamme. Hinsichtlich des Geruchs und der sonstigen Eigenschaften ist der Chloräther dem flüssigen Chlorkohlenstoff so ähnlich, dafs sie leicht zu verwechseln wären; indessen sind sie bestimmt von einander verschieden, sowohl in der Zusammensetzung als dem spec. Gewicht. Auf Liebig's Veranlassung untersuchte Wöhler nochmals den ölartigen Körper, der bei Einwirkung von ölbildendem Gas auf Antimonsuperchlorid entsteht, und von dem Liebig vermuthete, dafs er vielleicht Chlorkohlenstoff und nicht Chloräther sei; es zeigte sich indessen, dafs er in der That Chloräther ist.

Bei der Analyse des Chloräthers wurde in 3 mit Genauigkeit angestellten Versuchen weniger Wasserstoff erhalten, als er, nach der angenommenen Zusammensetzung aus gleichen Volumen beider Gase, enthalten mufste. Er mufste 4,02 Proc. Wasserstoff

enthalten; es wurde aber nie mehr als 3,67 bis 3,76 erhalten, woraus folgen würde, dafs der Chloräther $= 8 Cl + 8 C + 15 H$, oder auch $C^2 Cl^5 + 3 (H Cl + 2 CH^2)$ wäre, nämlich eine Verbindung von einem weiter unten anzuführenden Chlorkohlenstoff mit 3 At. Chlorwasserstoffäther, in welchem bekanntlich 1 At. Chlorwasserstoff mit 2 At. ölbildendem Gas verbunden ist. Gegen eine solche Zusammensetzung spricht die zuerst von Mitscherlich beobachtete Thatsache, dafs Chloräther und Wasser im Sonnenschein Essigäther und Salzsäure bilden, wogegen aber Liebig einwendet, dafs diefs mit dem Chloräther vor der Reinigung statt finde, und dafs es wohl derselben Portion zuzuschreiben sei, welche bei der Destillation des neugebildeten Chloräthers mit Wasser dieselben Producte bildet; dafs sich aber, bei Liebig's Versuchen, mit gereinigtem Chloräther diese Erscheinung nicht gezeigt habe.

Dieselbe Untersuchung ist auch von Dumas angestellt worden *), aber mit andern Resultaten in Betreff der Zusammensetzung des Chloräthers. Dumas fand, wie Liebig, dafs bei der Bildung von Chloräther über Wasser stets Salzsäure entsteht, und dafs mehr als ein dem ölbildenden Gase gleich grofses Volumen Chlorgas absorbirt werde, woraus er auf eine Bildung von Salzsäure und Chlorkohlenstoff schliefst. Dadurch, dafs er das Chlorgas in kleineren Antheilen nach und nach hinzuliefs, gelangte er dahin, dafs ungeachtet das Chlor zuletzt im Ueberschufs angewendet wurde, sich sein Volumen zu dem des ölbildenden Gases $= 37 : 36$ verhielt. Als er aber einen Ballon mit trockenem Chlorgas füllte, dieses alsdann verdünnte, und nun das öl-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVIII. p. 185.

bildende Gas hinzuliefs, so geschah nach einer Weile die Vereinigung, und Chloräther condensirte sich auf der Innenseite des Gefäfses. Als der Ballon geöffnet und Luft hineingelassen wurde, entstand kein Rauch, wie hätte geschehen müssen, wenn die Luftfeuchtigkeit Salzsäuregas condensirt hätte. Hieraus schliefst er, dafs keine Bildung von Salzsäure statt gefunden habe, und dafs ihre Bildung bei der Vereinigung der Gase über Wasser Nebensache sei, indem er hinzufügt, dafs, wie es sich auch mit den verschiedenen zufälligen Erscheinungen bei der Bildung des Chloräthers verhalten möge, das sicher sei, dafs derselbe aus gleichen Volumen Chlor und ölbildendem Gas bestehe. Sein Chloräther hatte in Gasform 3,46 spec. Gewicht. Nach der Rechnung mufs er 3,421 haben. Den Siedepunkt desselben fand er bei $+86^{\circ}$ bei $0^{m},76$ Barometerhöhe. Die Analyse, die er damit anstellte, entsprach vollkommen diesen Ansichten. Allerdings wollte der Wasserstoffgehalt bei dem Verbrennungsversuch nicht richtig ausfallen, ungeachtet der Kohlenstoffgehalt genau mit der Rechnung stimmte $= 0,246$; allein Dumas fand einen andern Ausweg, nach seiner Erklärung in dem Grade sicher, dafs dadurch der Wasserstoffgehalt dieser Verbindung mit derselben Zuverlässigkeit, wie der Wasserstoff des Wassers, bestimmt werden könne; und dieser bestand darin, die Quantitäten von Wasserstoffgas mit einander zu vergleichen, welche dieselbe Menge Kalium aus Wasser und aus Chloräther entwickelt, wodurch es sich ergab, dafs eine Quantität Kalium, die aus Wasser 27 Maafs Wasserstoffgas entwickelte, aus Chloräther 27 Maafs ölbildendes Gas entwickelte. Hier vor allen erscheint Dumas's Erfahrung von Liebig's abweichend; nach den von letzterem ge-

machten Einwürfen, kann man sich nicht von der Zuverlässigkeit jener analytischen Methode überzeugen. Die Zukunft wird es lehren, wessen Angaben über diesen Gegenstand das meiste Vertrauen verdienen.

Chloral. Liebig's Arbeit beschränkte sich indessen nicht blofs auf diese Analyse; er untersuchte auch mit Ausführlichkeit die Producte, die entstehen, wenn man Chlor auf Alkohol und Aether einwirken läfst*). In einem, absichtlich zu diesem Endzweck von ihm construirten Apparat, worin eine Flüssigkeit leicht vollkommen von einem Gas gesättigt wird, liefs er künstlich abgekühlten wasserfreien Alkohol sich mit Chlorgas vereinigen. Die Flüssigkeit wird dabei zuletzt grün und von Salzsäure rauchend. Zur Austreibung des Salzsäuregases mufs sie dann gelinde erhitzt werden. Dabei geht auch Chlorwasserstoffäther mit, der durch Kälte condensirt werden kann. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird mit dem Einleiten des Chlors wieder fortgefahren, und diefs mehrere Male wiederholt; zuletzt mufs die Masse, um die Einwirkung des Chlors vollständig zu machen, bei einer Temperatur von ungefähr +70° erhalten werden. Die ganze Operation geht indessen so langsam, dafs 8 Unzen Alkohol 11 bis 13 Wintertage zur Sättigung erforderten. Es geht dabei nichts anderes vom Alkohol weg, als Chlorwasserstoffäther und Salzsäure; die Masse wird mehr und mehr consistenter, und bildet nach dem Erkalten eine syrupdicke Flüssigkeit, die nach einigen Tagen zu einer rein weifsen und weichen, krystallinischen Masse erstarrt. Diese besteht nun aus einem neuen Körper, den Liebig, weil er aus Chlor

*) Annalen der Pharmacie, I. 189.

und Alkohol gebildet wird, *Chloral* nennt, verbunden mit Wasser und feucht von etwas unzersetztem, mit Salzsäure gesättigten Alkohol. Um es davon zu reinigen, wird das Chloral geschmolzen und dann in einer Flasche mit dem 4- bis 6fachen Volumen concentrirter Schwefelsäure durch starkes Zusammenschütteln vermischt; alsdann wird die Masse an einem warmen Orte ruhig stehen gelassen, wobei sich das Chloral als ein klares, farbloses Liquidum über der Schwefelsäure ansammelt. Dasselbe Verfahren wiederholt man noch mehrere Male mit neuen Antheilen Schwefelsäure, um die letzten Spuren von Alkohol und Salzsäure zu entfernen, und destillirt dann das Chloral mit etwas Kalkerde, die man sich durch starkes Ausglühen von fein vertheiltem Kalkhydrat bereitet hat. Das Chloral wird nun rein erhalten.

Bei dieser Operation ist es nothwendig, zu beachten, dafs die Schwefelsäure kein überschüssiges Wasser enthalte, und dafs während der Arbeit keine Feuchtigkeit hinzukomme; denn hat man eine wäfsrige Säure, und nimmt nicht sogleich das Chloral davon ab, so erstarrt es zu einer weifsen, festen Masse, die alle früheren Eigenschaften verloren hat, und von der weiter unten die Rede sein wird.

Das Chloral hat folgende Eigenschaften: Es ist ein farbloses, ölähnliches Liquidum, welches auf Papier schnell verschwindende Fettflecken macht. Sein spec. Gewicht ist 1,502 bei $+18^{\circ}$. Es siedet bei $+94^{\circ}$ und destillirt unverändert über. Es hat einen durchdringenden, eigenthümlichen, die Augen zum Thränen reizenden Geruch, aber keinen Geschmack. In Wasser, besonders in warmem, löst es sich leicht und in Menge ohne Rückstand auf. Die Lösung besitzt den Geruch des Chlorals, schmeckt

nicht, reagirt nicht sauer und fällt nicht das salpetersaure Silber. Das Chloral löst Schwefel, Phosphor, Brom und Jod auf. Die Auflösung des letzteren ist schön purpurfarben.

Von Alkali wird das Chloral auf eine merkwürdige Weise zersetzt, und von einer geringen Menge Wassers, womit man es in Berührung läfst, auf eine ganz eigenthümliche Weise verändert, wovon weiter unten.

Seine Analyse war ein schwieriges Problem, hauptsächlich wegen der Schwierigkeit, zu wissen, wann man es absolut rein hat. Die Mittelzahl von 6 Analysen gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	18,099	9	18,37
Chlor	70,242	12	70,09
Sauerstoff	11,659	4	11,54.

Seine Formel wäre $C^9 Cl^{12} O^4$. Wollte man es sich aus binären Verbindungen zusammengesetzt denken, so wäre die Formel $C^5 O^4 + 4 C Cl^3$, d. h. eine Verbindung von 1 At. Krokonsäure mit 4 At. von einem Chlorkohlenstoff, welcher auf 2 Atome Kohle 3 Atome Chlor enthält.

Chloral und Wasser. Wird das Chloral mit ein wenig Wasser vermischt, so verbindet es sich damit unter Erwärmung, und das Gemisch erstarrt zu einer Zusammenhäufung von Krystallen, die noch nichts Anderes sind, als Chloral mit Krystallwasser. Kommt noch etwas mehr Wasser hinzu, so verwandelt sich Alles in Kurzem in eine weifse, nicht krystallinische Masse. Frisch bereitetes Chloral erleidet diese Veränderung weniger schnell, als ein älteres. Die erhaltene weifse Masse wird mit kochendem Wasser gewaschen, um sie von etwa noch anhängendem Chloral zu befreien, und getrocknet. Sie

ist nun ein weifses Pulver, welches einen schwachen Aethergeruch besitzt. In kaltem Wasser ist es unlöslich, etwas löslich in kochendem, welches aber davon sauer wird; es ist unlöslich sowohl in kaltem als kochendem Alkohol und Aether. Von Salpetersäure wird es zerstört. Für sich destillirt, wird es in einen dickflüssigen, dem Chloral ähnlichen Körper verwandelt, der sich aber nach einiger Zeit wieder in dieselbe feste, weifse Substanz verwandelt. Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt und davon abdestillirt, bildet sich dasselbe liquide Chloral, welches bald wieder zu der weifsen Substanz erstarrt. Sie scheint eine Verbindung von Chloral mit Sauerstoff und Wasserstoff zu sein, letztere in dem Verhältnifs, worin sie 2 Atome Wasser bilden, $= C^9 Cl^{12} O^4 + 2\dot{H}$. Die Analyse stimmt damit ziemlich überein; da aber der Wasserstoffgehalt nicht ganz $\frac{2}{3}$ Procent beträgt, so verursacht eine geringe Menge fremder Feuchtigkeit eine bedeutende Abweichung von der berechneten Quantität. Es kann auch aus $C^3 H^2 Cl^4 O^2$ zusammengesetzt betrachtet werden.

Chloral und kaustisches Alkali. Das Chloral vereinigt sich unter Wärmeentwickelung mit kaustischen Alkalien und alkalischen Erden; es wird dabei ein ölartiger Körper abgeschieden, und das Alkali verwandelt sich theils in Chlorür, theils in ameisensaures Salz. Der abgeschiedene ölartige Körper ist ein neuer Chlorkohlenstoff, welcher, nach Liebig's Analyse, aus 2 At. Kohlenstoff und 5 At. Chlor besteht, $= C^2 Cl^5$, was 12,13 Kohlenstoff und 87,87 Chlor beträgt. Bei dieser Zersetzung nimmt die Base $\frac{1}{6}$ vom Chlor auf, und die Ameisensäure sättigt $2\frac{1}{2}$ Mal so viel Basis, als die in Chlorür verwandelte, auf welche Weise die Be-

standtheile des Chlorals gerade aufgehen, in der Art, dafs von 1 At. Chloral 2 At. von dem neuen Chlorkohlenstoff gebildet werden.

Neuer Chlorkohlenstoff.

Um diesen Chlorkohlenstoff zu bereiten, vermischt man Chloral mit kaustischer Lauge oder mit Kalkhydrat und Wasser, und destillirt; der Chlorkohlenstoff geht mit dem Wasser über. Man erhält ihn auch, wenn sehr verdünnter Weingeist, mit chlorigsaurem Kalk vermischt (z. B. 3 Pfund Wasser, 1 Pfund chlorigsaurer Kalk und 2 bis 3 Unzen Alkohol), destillirt wird, und zwar, wegen des starken Aufschäumens, in einer geräumigen Retorte. Endlich erhält man ihn auch, wenn schwerer Salzäther in Alkohol gelöst und kaustisches Kali hinzugesetzt wird, worauf Wasser den Chlorkohlenstoff ausfällt.

Der erhaltene Chlorkohlenstoff wird mit 8 Mal so viel concentrirter Schwefelsäure vermischt, und im Wasserbade in eine trockene Vorlage davon abdestillirt. Er ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, welche ganz denselben Geschmack und Geruch wie der Chloräther besitzt, worin sie, wie wir sehen, enthalten ist. Sein spec. Gewicht ist 1,480 bei +18°, und sein Siedepunkt 60°,8; unter Wasser ist er bei +57°,3. Er läfst sich nicht entzünden. Dadurch ist er leicht vom Chloräther zu unterscheiden, der mit einer grofsen und leuchtenden Flamme verbrennt. Dafs er keinen Wasserstoff enthält, findet man leicht daraus, dafs er, in Gasform über ein basisches Oxyd, z. B. Baryt- oder Kalkerde, geleitet, Chlorbarium, ein kohlensaures Salz und abgesetzte Kohle bildet, ohne dafs eine brennbare Gasart oder Wasser entsteht.

Schwerer Chloräther.

Im Zusammenhang mit diesen Forschungen hat Liebig auch die Natur des schweren Chloräthers oder der ölartigen Flüssigkeit, die durch Destillation

von Alkohol mit Salzsäure und Braunstein gebildet wird, untersucht. Am besten erhält man ihn nach Liebig, wenn man in der Kälte Alkohol mit Chlor sättigt, die Flüssigkeit mit einem gleichen Volumen Wassers vermischt und, ohne die niederfallenden Oeltropfen abzuscheiden, das Gemisch über Braunstein destillirt. Es erhitzt sich mit dem Braunstein leicht so stark, dafs es sich entzünden und in der Retorte eine Explosion entstehen kann; man mufs darum das Gemisch künstlich abkühlen, oder von Zeit zu Zeit kaltes Wasser zugiefsen. Bei der Destillation geht zuerst eine Flüssigkeit über, die so viel Essigäther enthält, dafs er sich vermittelst Chlorcalcium abscheiden läfst. Dann kommt der schwere Chloräther, und zu Ende der Operation erscheinen im Gewölbe der Retorte Krystalle von festem Chlorkohlenstoff. Liebig hat den schweren Chloräther nicht analysirt; er scheint ihn als ein Gemenge von mehreren Körpern zu betrachten. Sein spec. Gewicht ist 1,227 bei +18°; er siedet erst bei +112°, aber der Siedepunkt scheint veränderlich zu sein. Es ist bereits angeführt, dafs er, in Alkohol aufgelöst und mit Kali versetzt, in den eben beschriebenen Chlorkohlenstoff verwandelt wird. Vermischt man ihn in einer Retorte mit trockenem Kalihydrat, so erhitzt er sich damit, geräth in heftiges Kochen, und es destillirt ein anderer ölartiger Körper über. Das specifische Gewicht dieses letzteren ist 1,074 bei +18°, und sein Siedepunkt +104°. — Auch durch Sättigung von Aether mit Chlor, eine übrigens ganz schwierige Operation, wegen der leicht eintretenden Entzündung der Chlorblasen im Aether, welcher selbst bei —10° nicht vorgebeugt werden konnte, wird ein ölähnlicher Körper erhalten, von eigenem aromatischen Geruch, ähnlich dem vom festen Chlor-

kohlenstoff. Dieser Körper wird weder von Wasser, noch Kalilauge, und sehr unbedeutend von concentrirter Schwefelsäure, wenn er damit destillirt wird, verändert. Wird er in mit kaustischem Kali versetztem Alkohol aufgelöst, so entsteht viel Chlorkalium, welches niederfällt, und mischt man alsdann Wasser hinzu, so scheidet sich ein anderer ölartiger Körper ab, den Liebig für eine neue Verbindung von Chlor mit Kohlenstoff hält. Sein spec. Gewicht ist 1,611, sein Siedepunkt +139°. — Ueber diese Körper hat Liebig keine analytischen Untersuchungen angestellt, weil er erfuhr, dafs Dumas mit ähnlichen Versuchen beschäftigt sei, und er dadurch zuvorzukommen oder zuvorgekommen zu werden vermeiden wollte.

Sauerstoffäther. Liebig *) hat auch den Sauerstoffäther untersucht. Er fand, dafs die seither dafür gehaltenen Körper entweder Essigäther, oder schwefelsäurehaltiges Weinöl, oder Gemenge von beiden sind, wie Gay-Lussac schon längst gezeigt hatte. Der Körper, welcher mit Kali braun wird, ist nicht Aether, sondern eine besondere, übelriechende, flüchtige, in Wasser nicht lösliche Substanz, die man in dem Wasser findet, womit man Aether oder Weinöl abscheidet (vgl. Jahresb. 1825, p. 211.).

Aethersalze. Im Jahresb. 1830, p. 162., erwähnte ich einer eigenen Art von Platinsalzen, die auch mit Iridium erhalten werden, und die sich durch ihre Entzündlichkeit und Brennbarkeit auszeichnen. Diese Salze sind auch von Zeise **) beobachtet worden, der sich aber nicht mit der blofsen Beobachtung ihrer Existenz begnügte, sondern der auch ihre höchst

*) Annalen der Pharmacie, I. 185.

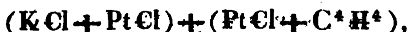
**) Poggend. Annal. XXI. 497 u. 592.

merkwürdige Zusammensetzung ausmittelte. Nach seiner Untersuchung bestehen sie aus demselben Kohlenwasserstoff, welcher in den Aetherarten und im Weinöl enthalten ist, verbunden mit Platin- oder Iridium-Chlorür. Ich werde in der Kürze die Hauptresultate seiner Untersuchung anführen.

Platinchlorür-Aether. Platinchlorid wird in Alkohol aufgelöst, dieser abdestillirt und der Rückstand so lange mit Salmiak versetzt, als noch ein Niederschlag von unzersetztem Chlorid gebildet wird. Der Niederschlag wird abgeschieden, und alsdann noch mehr Salmiak hinzugesetzt, um mit dem in der Lösung befindlichen Aethersalz ein Doppelsalz zu bilden. Durch Verdunstung bei gelinder Wärme wird dieses Salz zum Krystallisiren gebracht, die Krystalle herausgenommen, von der Mutterlauge befreit, wieder in Wasser gelöst, und der Salmiak daraus durch vorsichtiges Hinzutropfen einer concentrirten Lösung von neutralem Platinchlorid niedergeschlagen. Die übrigbleibende Lösung des reinen Aethersalzes wird im luftleeren Raum abgedampft, zuerst über Schwefelsäure, und dann über trocknem Kalihydrat. Das Salz trocknet zu einer honiggelben, nicht krystallinischen, gummiähnlichen Masse ein, die vor dem Lichte geschützt werden muſs, weil sie darin zuerst grün, dann schwarz wird. Bei der trocknen Destillation gibt dieses Salz Salzsäure, Kohlenwasserstoffgas und mit Kohle gemengtes Platin. In der Luft wird das Salz feucht, in Wasser ist es leicht löslich. Die Lösung trübt sich allmählig unter Bildung eines braunen Niederschlags. Beim Kochen gibt sie dieselben Producte, wie bei der trocknen Destillation. Enthält die Lösung freie Salzsäure, so zersetzt sie sich durch Kochen unbedeutend oder gar nicht. Wird die Lösung mit salpetersaurem Sil-

beroxyd in geringem Ueberschuſs vermischt und sogleich filtrirt, so bekommt man den ganzen Chlorgehalt des Salzes als Chlorsilber auf das Filtrum; aber die filtrirte Lösung trübt sich bald und setzt einen starken, schwarzen Niederschlag ab. Auch in Alkohol ist das Aethersalz löslich, aber weniger als vor seiner Reinigung. Beim Eintrocknen auf Glas oder Porzellan hinterläſst diese Lösung einen spiegelnden, metallischen Ueberzug, der sich leicht festbrennen läſst. Nach meiner Erfahrung wird er besonders schön vom Iridiumsalz. Dieses Salz besteht aus $PlCl + C^4H^4$. (Ich gebe dieser Schreibart der Formel für das Kohlenwasserstoff, oder richtiger das Weinöl, den Vorzug, weil sie wahrscheinlich sein Atomgewicht ausdrückt, während dagegen $4CH$ 4 Atome ölbildendes Gas bezeichnet.)

Dieses Salz bildet Doppelsalze. Zeise hat die Doppelsalze desselben mit den Chlorüren von Kalium, Natrium und Ammonium untersucht. Das erstere und das letztere krystallisiren leicht in blaſsgelben Krystallen. Das Natriumsalz krystallisirt nicht. Sie bestehen aus 1 At. gewöhnlichem Doppelsalz und 1 At. Aethersalz, z. B. aus



$$(KCl + PtCl) + (PtCl + C^4H^4),$$

so daſs das alkalische Salz mit doppelt so viel Metallchlorür, wie in dem ätherfreien Doppelsalz, verbunden ist. Das krystallisirte Kalium- und Ammonium-Salz enthalten jedes 2 At. Krystallwasser. Es ist bemerkenswerth, daſs aus dem Ammoniak-Aethersalz Ammoniak ein basisches Aethersalz fällt, welches pulverförmig gelb ist, in der Luft leicht schwarz wird, und sowohl in Wasser als Alkohol etwas löslich ist. Es besteht aus $(PtCl + NH^3) + (PtCl + C^4H^4)$, d. h. aus 1 At. basischem Salz, verbunden mit 1 At. neutralem Aethersalz.

Was aber noch mehr überrascht, ist, daſs selbst Platinoxydul und metallisches Platin mit $C^4 H^4$, oder dem Weinöl, analoge Verbindungen eingehen. Zeise digerirte die Lösung von Platinchlorür-Aether mit reiner Talkerde, wodurch sich Chlormagnesium auflöste u. Platinoxydul-Aether niedergeschlagen wurde, welcher sich vermittelst verdünnter Salpetersäure leicht von der überschüssigen Talkerde trennen lieſs. Auch kaustisches Kali schlägt dieselbe Verbindung nieder, aber gemengt mit etwas metallischem Platin. Man trocknet das gefällte Oxyd im luftleeren Raum über Schwefelsäure, weil es schon bei gelindem Erhitzen mit Heftigkeit explodirt.

Wird in die Auflösung des Platinchlorür-Aethers metallisches Kupfer gestellt, so löst sich dieses auf, und das Platin schlägt sich als ein schwarzes Pulver nieder, welches im trocknen Zustand beim Erhitzen mit einer Art Explosion verbrennt, gleich dem mit Wasserstoff verbundenen Platin.

Nachdem sich nun auf diese Weise die Erfahrung von den mannigfaltigen Verbindungen des Weinöls befestigt hat, wird es nothwendig, diesem Körper einen bestimmteren Namen zu geben. In der schwedischen und germanischen Nomenclatur ist das bereits gebräuchliche Wort Weinöl ziemlich passend; indessen möchte ich doch dafür den Namen Aetherin vorziehen.

Producte von der trocknen Destillation. Essiggeist.

Bei den p. 153. angeführten Versuchen über das Verhalten des Bleizuckers in der Wärme, hat Matteucci *) auch die Producte von der trocknen Destillation des Bleizuckers untersucht. Nachdem das Wasser mit einem Antheil Essigsäure weggegangen ist, erhält man bei weiterem Erhitzen Kohlensäure-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 429.

gas und Brenzessiggeist. Letzteren analysirte er und fand ihn zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	59,860	At.	5
Wasserstoff	6,404	—	6
Sauerstoff	33,736	—	2.

Diese Zahlen weichen von denen von Macaire und F. Marcet (Jahresb. 1826, p. 258.) erhaltenen bedeutend ab. Er fand außerdem, daſs diese Flüssigkeit die Eigenschaft habe, aus der Luft sehr schnell Sauerstoff zu absorbiren, wobei er in Folge der Abscheidung eines ölartigen Körpers milchig werde und sich Essigsäure bilde. Derselbe ölartige Körper wird daraus sowohl durch Chlor, als durch Kalium abgeschieden. Er färbt sich in der Luft grün und hat einen aromatischen Geruch. Bei Anwendung von Chlor findet man in der Flüssigkeit Essigsäure und Salzsäure, ohne daſs sich der ölartige Körper mit Chlor verbindet. Bei Anwendung von Kalium findet man in der Flüssigkeit essigsaures Kali.

Hinsichtlich des Resultats dieser Versuche ist der bemerkenswerthe Umstand eingetroffen, daſs Dumas*) anführt, daſs er diese Analyse wiederholt habe, und daſs Matteucci's Versuche nichts zu wünschen übrig lassen; ohne daſs aber Dumas Details von seinen Versuchen mittheilt. Liebig**) dagegen äuſsert, daſs jedes Wort von Matteucci's Angaben Irrthum sei. Liebig hat sein Urtheil mit den Details seiner Versuche belegt, von denen ich nun berichten will.

Der

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 203.

**) Annalen der Pharmacie, I. 225.

Der Spiritus pyroaceticus, so wie er durch trockne Destillation von wasserfreiem Bleizucker erhalten wird, ist ein wenig gefärbtes Liquidum, welches sauer reagirt und sehr flüchtig ist. Er enthält ein ihm hartnäckig anhängendes Brandöl und Essigsäure. Von diesen wird er durch Vermischen mit einem gleichen Volumen Wassers und Abdestilliren von demselben befreit, indem man diefs so oft wiederholt, als man bemerkt, dafs er auf dem in der Retorte zurückbleibenden Wasser Oel zurückläfst. Alsdann hat man ihn noch vom Wasser zu befreien. Diefs geschieht auf die Weise, dafs man ihn in eine, mit kleinen Stücken geschmolzenen Chlorcalciums vollgefüllte, Flasche giefst, ihn damit mehrere Tage lang in Berührung läfst, dann in eine Retorte auf eine neue Portion Chlorcalcium giefst und im Wasserbade davon abdestillirt. Er bildet nun eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, der weder dem von Alkohol noch von Aether gleicht, aber an den des Essigäthers erinnert. Sein Geschmack ist brennend und schwer zu beschreiben. Sein spec. Gewicht ist 0,7921 bei $+18^{\circ}$, und sein unveränderlicher Siedepunkt $+55^{\circ},6$. Er brennt mit klarer, leuchtender Flamme. In halb damit angefüllten Gefäfsen wird er nicht von der Luft verändert; mit Wasser, Alkohol und Aether läfst er sich nach allen Verhältnissen vermischen. Von Alkali wird er nicht verändert. Kalihydrat in hinreichender Menge zugesetzt, scheidet ihn aus Wasser ab. Da er weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch im Kochen von Alkali zersetzt wird, so benutzt man mit Vortheil diesen Umstand, um ihn bei dem ersten Umdestilliren von anhängender Essigsäure zu befreien. Am meisten gleicht dieser Körper dem Alkohol, von dem er sich jedoch da-

durch unterscheidet, daſs er mehrere Salze, welche von letzterem aufgelöst werden, nicht auflöst, wie z. B. Chlorkalium und Kalihydrat, worin er dem Aether gleicht. Mit Schwefelsäure gibt er zwar keinen Aether, erhitzt sich aber damit und bildet eine gewisse Menge einer Säure, welche nicht die Barytsalze fällt. Liebig läſst es unentschieden, ob sie Weinschwefelsäure sei. Die Analyse gab für den Essiggeist folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	62,488	3	62,52
Wasserstoff	10,470	6	10,27
Sauerstoff	27,041	1	27,21.

Vielleicht muſs man diesen Körper zusammengesetzt betrachten aus 1 At. wasserhaltiger Essigsäure und 2 At. Weinöl oder Aetherin



$$=(C^4H^6O^3+H^2O)+2(C^4H^8),$$

indem man die Anzahl der einfachen Atome vervierfacht; dieſs läſst sich aber auf noch mehrerlei andere Weise variiren, z. B. 1 At. gewöhnlicher Aether und ein At. essigsaures Aetherin (sit venia verbo) etc.

Wird der Essiggeist mit einer Auflösung von chlorigsaurem Kalk destillirt, so bildet sich kohlensaurer Kalk und derselbe Chlorkohlenstoff, den bei gleicher Behandlung der Alkohol gibt.

Der Essiggeist absorbirt in Menge Chlorgas, ohne sich zu trüben. Enthält er Wasser, so scheidet sich ein ölartiger Körper ab. Läſst man ihn sich allmählig mit Chlor sättigen, indem man ihn zuletzt bei ungefähr $+50^{\circ}$ erhält, so entweicht Salzsäuregas, und es bleibt ein ölähnlicher Körper zurück, aus welchem Wasser nur ein wenig Salzsäure auszieht. Der Geruch dieses Körpers ist nicht unähnlich dem des Chloräthers, aber so durch-

dringend, dafs er die Augen zum Thränen reizt und fast alle Besinnung benimmt. Sein spec. Gewicht ist 1,331, und er enthält 52,6 Chlor, 28,0 Kohlenstoff, 2,8 Wasserstoff, 16,6 Sauerstoff. Liebig legt jedoch auf diese Analyse keinen andern Werth, als dafs sie den Chlorgehalt des ölartigen Körpers bestimmt beweist, welchen Matteucci eben so bestimmt leugnet.

Paraffin, Naphtalin und Eupion.

Reichenbach *) hat die im vorigen Jahresbericht, p. 305., angeführten interessanten Untersuchungen über die Producte der trocknen Destillation fortgesetzt. Der von ihm entdeckte neue, krystallisirte Stoff, das Paraffin, ist von Jules Gay-Lussac unter Liebig's Anleitung und mit dessen Apparat analysirt worden, woraus hervorging, dafs es aus CH besteht und eine polymerische Modification der Zusammensetzungsart des ölbildenden Gases ist. Es ist auch im Oleum cerae gefunden worden, worin schon früher Fromherz Margarinsäure zu finden glaubte.

In Betreff des Naphtalin's hat Reichenbach nachzuweisen gesucht, dafs es ein Product der Einwirkung einer höheren Temperatur sei, und sich bei der trocknen Destillation nur dann bilde, wenn die Dämpfe an einer Stelle mit einem bis zum Glühen oder nahe zum Glühen erhitzten Körper in Berührung kommen. Es bildet sich dagegen in Menge, wenn die Destillationsproducte durch glühende Röhren geleitet werden, und er hat es sehr wahrscheinlich gemacht, dafs der krystallinische Körper, der beim langsamen Hindurchleiten von Alkohol- oder Aetherdämpfen durch glühende Röhren entsteht, ebenfalls Naphtalin sei. Er fand dasselbe auch im Kien-

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 177., II. 129.

rufs, und hält es für wahrscheinlich, dafs in allen Fällen, wo aus dergleichen flüchtigen Körpern, ohne Mitwirkung von Sauerstoff, durch Hitze ein Kohlenabsatz statt findet, zugleich auch Naphtalin gebildet werde.

Das Naphtalin ist, unter Liebig's Leitung, von Oppermann *) analysirt worden, nach welcher Analyse es aus 94,69 Kohlenstoff und 5,31 Wasserstoff besteht. Diefs entspricht



C^3H^2 (C=94,84 und H=5,16).

Faraday hatte nahe dieselbe Zusammensetzung gefunden, nämlich C=93,75 und H=6,25; allein so unbedeutend diese Abweichung ist, so hat sie doch auf die Zusammensetzung der Naphtalinschwefelsäure und deren Salze einen wesentlichen Einflufs, der besonders bei dem Barytsalz bemerklich ist. Es wäre daher zu wünschen, dafs auch die Zusammensetzung der Naphtalinschwefelsäure mit gleicher Genauigkeit von Neuem untersucht würde.

Die Bildung des Naphtalins betreffend, so hat Brocke **) bemerkt, dafs es in grofser Menge aus Steinkohlentheer erhalten werden kann, wenn derselbe mit Wasser, chlorigsaurem Kalk und Schwefelsäure vermischt und destillirt wird. Brocke machte diese Beobachtung ganz zufällig an dem in einem offenen Gefäfse befindlichen Gemenge, wobei das gebildete Naphtalin in solcher Menge mit dem Wasser abdunstete, dafs nicht allein die Ränder des Kessels, sondern überhaupt Alles im Laboratorium mit einem Schnee davon bedeckt wurde. Buchner bestimmte, dafs diese Krystallschuppen Naphtalin waren.

*) Geiger's und Liebig's Magaz. XXXV. 135.
**) Buchner's Repert. XXXVIII. 268.

Reichenbach hat ferner gezeigt, dafs die ölartige Substanz, welche nebst dem Paraffin bei der trocknen Destillation erhalten wird, ein eben so wohl characterisirter und unveränderlicher Körper ist, wie dieses. Er hat ihm den Namen Eupion gegeben (von *εν*, gut, rein, und *πιων* Fett).

Das Eupion bildet sich mit dem Paraffin, und hängt ihm hartnäckig an. Wie dieses, wird es von Alkohol schwerer und in geringerer Menge aufgelöst als das Brandöl. Nach einer Privatmittheilung von Reichenbach erhält man es am leichtesten und in der gröfsten Menge aus dem theerartigen Product, welches man bei der trocknen Destillation von Rüböl gewinnt, das zuerst Margarinsäure, dann Eupion und zuletzt Paraffin gibt, am meisten jedoch Eupion. Es wird ferner aus allen Arten, durch trockne Destillation gebildeten Theers, sei es von Holz oder von Thierstoffen, gewonnen. Die Darstellungsweise aus solchem Theer ist folgende:

Man rührt das dicke Brandöl mit einem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure an, und erwärmt das Gemische gelinde, wobei der gröfste Theil des eigentlichen Brandöls unter Schwärzung der Säure zerstört wird, und Eupion und Paraffin obenauf schwimmen. Man scheidet sie ab, vermischt sie nochmals mit einem gleichen Gewicht concentrirter Salpetersäure, und setzt $\frac{1}{4}$ vom Gewicht der Säure Salpeter hinzu, dessen Salpetersäure den gröfsten Theil des noch unzersetzt gebliebenen Brandöls zerstört. Von diesem Gemische werden $\frac{3}{4}$ des Oels abdestillirt, wobei das Eupion allein übergeht, und ein Gemische von Eupion und Paraffin auf der Säure zurückbleibt. Das Uebergegangene mufs nun noch zu wiederholten Malen abwechselnd mit Schwefelsäure und Kalilauge behandelt werden, so lange

als sich diese dadurch noch färbt. Sobald diefs nicht mehr geschieht, destillirt man es mit Wasser, und befreit es allein, im luftleeren Raum, über Schwefelsäure vom Wasser. Eine Probe seiner Reinheit ist, dafs Kalium darin erhitzt und sogar damit gekocht werden kann, ohne dafs das Metall sein metallisches Ansehen verliert. Ist es nicht völlig rein, so bildet das Kalium weifse Flocken; fährt man aber alsdann mit dem Zusetzen von Kalium fort, so lange als dieses noch braune Flocken bildet, so bekommt man das Eupion zuletzt vollkommen rein.

Es hat folgende Eigenschaften: Es ist eine farblose, wasserklare, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit; wie ein flüchtiges Oel, macht es die Haut ungeschmeidig; es ist dünnflüssig, von 0,74 spec. Gewicht, ist Nichtleiter der Electricität, bleibt noch bei —20° flüssig, siedet bei +169°, destillirt ohne Veränderung und ohne Rückstand über, und besitzt die merkwürdige Eigenschaft, sich von +19° bis +169°, oder seinem Siedepunkt, gerade um $\frac{1}{5}$ seines Volums bei +19° auszudehnen. Auf Papier macht es einen Fettflecken, der durch Abdunstung völlig verschwindet. Für sich ist es schwer zu entzünden, aber mittelst eines Dochtes brennt es mit klarer Flamme, wie ölbildendes Gas, ohne Rauch und Rufs. In der Luft bleibt es unverändert. Mit Hülfe der Wärme löst es Schwefel, Phosphor und Selen auf, die sich beim Erkalten wieder ausscheiden; der Schwefel krystallisirt. Die Auflösung des Schwefels in Eupion schwärzt metallisches Silber. Es löst Chlorgas mit grüngelber Farbe auf, das Gas läfst sich aber wieder austreiben. Es vermischt sich mit Brom, welches sich wieder unverändert davon abdestilliren läfst. Enthält das Eupion Brandöl, so

können beim Abdestilliren des Broms Explosionen entstehen. Jod löst sich in der Kälte mit violetter Farbe darin auf. Wird es in der Wärme damit gesättigt, so scheidet sich das Jod beim Erkalten wieder ab.

In Wasser ist das Eupion ganz unlöslich. Wasserfreier Alkohol löst bei +18° 33 Theile Eupion auf, wovon sich ein groſser Theil wieder niederschlägt, wenn die Auflösung bis +8° abgekühlt wird. Mit heiſsem Alkohol läſst es sich in allen Verhältnissen vermischen. Ein Wassergehalt im Alkohol verringert beträchtlich sein Auflösungsvermögen. Reiner Aether löst sein 5faches Gewicht Eupion auf; enthält er Wasser, so scheidet sich dieses ab und das Gemische trübt sich. Schwefelkohlenstoff, fette und flüchtige Oele vermischen sich mit dem Eupion. Säuren und Alkalien, selbst im concentrirtesten und kochenden Zustande, wirken nicht darauf. Stark oxydirende Flüssigkeiten, z. B. Salpetersäure, zweifach chromsaures Kali, leicht reducirbare Metalloxyde, sind ebenfalls ohne alle Einwirkung. Mit Harz, Fett, Campher, Naphtalin vereinigt es sich. Es löst Cautschuck auf, läſst dasselbe aber spröde zurück. Reichenbach glaubt, daſs sich das Eupion zu ziemlich billigem Preis werde darstellen und als das ausgesuchteste aller Lampenöle werde anwenden lassen. Ich halte es für wahrscheinlich, daſs man von diesem Körper noch mehrere andere wichtige Anwendungen wird machen können. Sein ungewöhnliches Ausdehnungsvermögen beim Erwärmen, was fast dem des Aethers nahe kommt, wird es gewiſs zu einer der geeignetsten Flüssigkeiten für die Thermometer machen, zumal da auch sein Siedepunkt so hoch ist. Vermöge seiner Unveränderlichkeit durch alle Reagentien, wird

es den Chemikern ein Lösungsmittel werden, welches Eigenschaften besitzt, die man früher vermifste; ein Lösungsmittel, anwendbar bei etwas hoher Temperatur, anwendbar, um aus Wasser die darin enthaltenen Substanzen auszuziehen, die sich auf anderem Wege weniger sicher abscheiden lassen, z. B. freies Chlor, Brom, Jod, Aether, Alkohol, fette Oele, Harze, Campher, von denen sich alsdann das Eupion, theils vermöge der ungleichen Flüchtigkeit, theils durch Einwirkung von Reagentien, die alle das Eupion unverändert lassen, trennen läfst. Der Gebrauch desselben wird ohne Zweifel noch mehrere und vielleicht wichtigere Anwendungen davon kennen lehren. Ich führte diese nur an, um die Chemiker auf seine Anwendbarkeit aufmerksam zu machen und seinen Gebrauch zu veranlassen.

Ich will bei dieser Gelegenheit an die von Brewster in den Höhlungen von Topasen gefundene Flüssigkeit erinnern (Jahresb. 1825, p. 165.), die ein so grofses Ausdehnungsvermögen besafs, flüchtig war und vielleicht ein dem Eupion analoger Körper sein könnte.

Analysen von Pflanzentheilen.

Es sind folgende Analysen von Pflanzentheilen angestellt worden: Radix Orelha d'Onca von Bley [1]); Radix Arnicae montanae von Weifsenburger [2]); Radix Columbo von Buchner [3]); Radix Berberidis vulgar. von Buchner und Herberger [4]); sie fanden darin einen gelben, extractartigen, in Wasser und Alkohol löslichen, durch Gerbstoff fällbaren Farbstoff, den sie Berberin nennen. Rad. Asari europaei von Gräger [5]); Rad. rhei und R. lapahi

1) Trommdorff's Journ. XXII. II. 220. 2) Geiger's Magazin, XLIII. 178. 3) Repert. XXXVII. 318. 4) A. a. O. XXXVI. 34. 5) Pharm. Centralblatt, II. 333.

acuti (Rum. aquat.) von Buchner und Herberger [1]); die weifsen Rüben von Pelouze [2]), welcher in den besten Arten 10 Proc. Rohrzucker fand, ohne Spur von Trauben- oder Mannazucker; die Rinde der Granatbaumwurzel v. Latour de Trie [3]) und von Cenedrella [4]); die Eichenrinde von Gerber [5]); Cortex adstringens brasiliensis von Brandes [6]) und von v. Holger [7]); Cort. Sipopira von Bley [8]); Cort. Juremae brasiliensis von Demselben [9]); Scrophularia nodosa von Grandoni [10]); die Frucht von Magnifera indica L. (graine de Mango) von Avequin [11]); die Beeren von Laurus persica (L'avocatier) von Demselben [12]); die Wachholderbeeren von Niccolet [13]); Fructus Cassiae von Trommsdorff [14]); das Opium von Biltz [15]) (siehe oben p. 279.); Styrax liquida (baume de copalme) von Bonastre [16]); der Saft von Agave americana von Buchner [17]); der Milchsaft von Euphorbia helioscopia von Ohlenschläger [18]).

---

1) Buchner's Repert. XXXVIII. 337. 2) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 409. 3) Journ. de Pharm. XVII. 503, 601. 4) Pharm. Centralblatt, III. 65. 5) Brandes's Archiv, XXXVIII. 272. 6) A. a. O. XXXVI. 90. 7) Geiger's Magazin, XLIII. 160. 8) Trommsdorff's Journ. XXIII. 62, 9) A. a. O. XXII. 2. 201. 10) Pharm. Centralblatt, II. 446. 11) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 20. 12) Journ. de Chim. med. VII. 467. 13) Journal de Pharm. XVII. 310. 14) Dess. Journal XXXIII. 1. 7. 15) A. a. O. p. 245. 16) Journ. de Pharm. XVII. 338. 17) Dess. Repert. XXXVII. 218. 18) Kastner's Archiv für Chem. u. Meteorolog. IV. 237.

Thierchemie.

Untersuchungen über das Blut.

Eine ganz schöne Arbeit über die Analyse des Blutes ist von Lecanu *) ausgeführt worden, und hat die Preismedaille der französischen Akademie der Medicin gewonnen. In Lecanu's Untersuchung ist ein von dem gewöhnlichen etwas verschiedener Gang befolgt worden, wodurch Resultate erhalten wurden, die von den früher gefundenen etwas abweichend sind. Das von einem gesunden und starken Mann gelassene Blut wurde so lange mit neuen Antheilen Alkohols vermischt, als sich die Flüssigkeit trübte, worauf die Auflösung von dem Niederschlag abfiltrirt, dieser ausgepreſst und alsdann mit Alkohol ausgekocht wurde. Die erhaltene spirituöse Flüssigkeit war rosenroth. Der Alkokol wurde im Wasserbade abgedunstet, wobei ein Fleischbrüh-Geruch bemerklich wurde; zuletzt trübte sich die Auflösung von Fett, welches abgeschieden wurde. Sie ward zuletzt eingetrocknet und der Rückstand mit Aether behandelt.

A. Die Lösung in Aether war klar hellgelb. Sie enthielt zweierlei Fett, wovon das eine krystallisirbar, das andere mehr ölartig war. Nach Verdunstung des Aethers lieſsen sich beide dadurch von einander scheiden, daſs das liquide in kaltem Alkohol leichtlöslich war und das feste Fett zurückblieb. Letzteres wurde nachher in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus es in weiſsen, perlmutter-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVIII. 308. Journ. de Pharm. XVII. 485. 545.

glänzenden Blättchen krystallisirte. Es hat viele Aehnlichkeit mit dem blättrigen Hirnfett, wird aber beim Schmelzen nicht braun, wie dieses, und schmilzt erst bei + 150°. Im Uebrigen zeigt es das Verhalten des Hirnfettes; wie dieses, ist es in Alkohol und Aether löslich, es verseift sich nicht, und hinterläfst beim Verbrennen eine Kohle, die freie Phosphorsäure enthält. Ohne Zweifel spielt diese fette Substanz eine grofse Rolle in der thierischen Oekonomie. Das liquide Fett war gelb, dick wie Terpenthin, von scharfem, anhaltendem Geschmack und fadem Geruch. Es reagirte nicht sauer, war in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol und Aether. Seine Menge war nur gering. Es liefs sich verseifen und in Oelsäure und Margarinsäure verwandeln. Bei der Destillation gab es Ammoniak, und hinterliefs eine Kohle, die nicht auf Lackmuspapier reagirte. Es ist zu bedauern, dafs Lecanu, wie es scheint, die neueren Versuche über das Hirnfett unbekannt waren, indem eine detaillirte Vergleichung mit diesen den Werth seiner Untersuchung bedeutend erhöht haben würde. Sonderbarerweise fand er im Menschenblut kein verseiftes Fett. Das Fett, welches aus Faserstoff von Ochsenblut durch Aether ausgezogen wird, fand ich verseift und phosphorfrei *). Es bleibt also in Betreff der Natur des im Blute enthaltenen Fettes noch Vieles zu untersuchen übrig.

B. Was Aether ungelöst liefs, wurde so lange mit wasserfreiem Alkohol behandelt, als dieser sich noch färbte. Die Lösung in Alkohol war gelbbraun und liefs eine braune Substanz zurück. Nach dem Abdampfen gab sie eine rothgelbe, extractartige,

*) Lehrbuch der Thierchemie, p. 45.

zerfliefsliche Masse, von nicht unangenehmen, nicht salzigem Geschmack, deren Auflösung in Wasser sowohl von Salpetersäure und Salzsäure, als auch von Galläpfelinfusion und von Bleiessig getrübt wurde, welcher letztere Niederschlag in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslich ist. Die extractartige Substanz hinterliefs nach dem Verbrennen eine alkalische Asche. Lecanu hat nicht versucht, sie mit anderen Substanzen, als mit Osmazom, zu vergleichen, was hier so viel heifst, als mit dem in Alkohol löslichen Theil des Fleischextracts, womit er es jedoch nicht übereinstimmend findet, indem es von Säuren gefällt werde, was mit dem Osmazom nicht der Fall ist; hierbei vergafs er aber, dafs das Letztere freie Säure enthält, und dafs in dem von ihm untersuchten eine in überschüssigem Alkali gelöste Portion Eiweifs in die Alkohollösung mit übergegangen ist und von den Säuren zersetzt wird.

C. Was wasserfreier Alkohol nicht auflöste, wurde mit Alkohol von 0,85 spec. Gewicht behandelt, welcher noch etwas mehr von derselben extractartigen Substanz, nebst Chlorkalium und Chlornatrium, auflöste. Was alsdann ungelöst blieb, wurde mit Wasser behandelt, und gab einen braunen Rückstand von geronnenem Eiweifs und Farbstoff. Die Lösung war alkalisch und trübte sich, als das Alkali mit einigen Tropfen Essigsäure gesättigt wurde, welche Trübung alle Eigenschaften des geronnenen Eiweifses besafs. Demzufolge vermuthet Lecanu, dafs das, was ich bei der von mir angestellten Analyse des Blutes als eine in Alkohol unlösliche, aber in Wasser lösliche, extractartige Substanz aufgeführt habe, nichts Anderes als eine solche Verbindung von Alkali und Eiweifs gewesen sei. Diese Vermu-

thung ist unrichtig; denn bei meinem Versuch behandelte ich den in Alkohol unlöslichen alkalischen Rückstand zuerst mit etwas Essigsäure, trocknete dann ein, zog das essigsaure Alkali mit Alkohol aus, und löste alsdann die extractartige Substanz in Wasser auf. Ich hatte vermuthet, es könnte diese Substanz durch die bei dem Gerinnen des Serums angewandte Hitze entstanden sein, allein Lecanu's Angabe würde das Gegentheil beweisen, wenn er anders bei seinem Versuche etwas Anderes als eine Lösung von Eiweifs in freiem Alkali erhalten hat, was aus der Beschreibung seines Versuchs durchaus nicht zu ersehen ist.

Folgendes ist das numerische Resultat von Lecanu's Analyse des Blutwassers:

	1. Anal.	2. Anal.
Wasser	906,00	901,00
Eiweifs	78,00	81,20
Sowohl in Wasser als Alkohol lösl. Materien	1,69	2,05
Eiweifs, verbunden mit Natron	2,10	2,55
Krystallinisches Fett	1,20	2,10
Liquides Fett	1,00	1,30
Chlorkalium und Chlornatrium	6,00	5,32
Kohlens., phosphors. u. schwefels. Natron	2,10	2,00
Kohlens. Kalk u. Talkerde Phosphors. Kalk, Talkerde und Eisenoxyd	0,91	0,87
Verlust	1,00	1,61
	1000,00	1000,00.

Das Resultat von Lecanu's Analyse des ganzen Blutes, mit Inbegriff der Bestandtheile des Kuchens, ist folgendes:

Wasser	780,145	785,590
Faserstoff	2,100	3,565
Eiweifs	65,090	69,415
Farbstoff	133,000	119,626
Krystallinisches Fett	2,430	4,300
Liquides Fett	1,310	2,270
Alkohol-Extract	1,790	1,920
Eiweifs, löslich durch Natron	1,265	2,010
Salze mit alkalischer Basis	8,370	7,304
Salze mit Erdbasis und Eisenoxyd	2,100	1,414
Verlust	2,400	2,586
	1000,000	1000,000.

In Betreff der anderen vergleichenden Analysen von Frauen- und Männerblut, und von Blut von Individuen von verschiedenen Temperamenten, verweise ich auf die Abhandlung, und führe hier nur das Allgemeinste daraus an. Die Quantität des Wassers in der Blutmasse ist beim Weibe gröfser als beim Mann, und ist gröfseren Veränderlichkeiten unterworfen. Er fand es beim Weibe veränderlich zwischen 0,790 und 0,853, beim Manne zwischen 0,779 und 0,805 vom Gewicht des Blutes. Das Alter scheint zwischen dem 20sten und 60sten Jahre keinen Einflufs auf den Wassergehalt zu haben. Der Eiweifsgehalt variirt zwischen 0,058 und 0,078, ohne dafs verschiedenes Geschlecht oder Alter daran Theil zu haben scheinen. Die Menge der Blutkügelchen ist den gröfsten Veränderlichkeiten unterworfen; beim Weibe betrugen sie, wie er gefunden hat, 0,130 bis 0,068 vom Blute, beim Manne 0,148 bis 0,116. Eben so variirte die Quantität der Salze von 0,008 bis 0,014. Diese Extreme sind aus 10 Analysen von Frauenblut, und aus 10 Analysen von Männerblut entnommen. Nach Blutverlusten, nach den Menstruationsperioden der Frauen, findet man die Quantität der Blutkügelchen im Blute bedeutend vermindert; dagegen ist der Eiweifsgehalt im Blutwasser nicht so bedeutend verschieden.

Eine andere Untersuchung in demselben Gegenstande ist von Denis angestellt worden *). Er fand dieselben Fettarten wie Lecanu; nach ihm gleichen sie aber mehr dem Hirnfett, als es nach der vorhergehenden Untersuchung der Fall wäre. Ein Fett, welches er fand, welches aber nicht beständig vorzukommen scheint, nennt er Cholesterin, und ein

*) Journal de Pharmacie, XVII. 522,

anderes nennt er rothes, phosphorhaltiges Fett, dadurch characterisirt, dafs es sich vor dem Schmelzen röthlich färbt. Es enthält, wie das weifse, Phosphor. Die in Alkohol lösliche extractartige Substanz betrachtet Denis als identisch mit dem Alkohol-Extract des Fleisches (Osmazom). Er gibt noch einen Bestandtheil des Blutes an, den er Cruorin nennt, der aber offenbar nichts Anderes ist, als die Substanz, die im Wasser aufgelöst zurückbleibt, wenn Faserstoff durch Kochen verändert wird. Behandelt man, nach Denis, abgeschiedenen Faserstoff bei +80°, also noch lange nicht bei Siedhitze, mit Wasser, so erhält man jene Substanz, die er deshalb als blofs ausgezogen, und nicht als hervorgebracht betrachtet. Er scheint nicht gekannt zu haben, was man schon vorher über diesen Gegenstand wufste. Inzwischen ist es ein ganz bemerkenswerther Umstand, wenn er anders richtig beobachtet ist, dafs der Faserstoff schon vor dem Kochen vom Wasser zersetzt, und dadurch die von mir geäufserte Vermuthung erwiesen wird, dafs der in Wasser, und nicht in Alkohol lösliche Extractivstoff, der bei der Analyse des Blutes nach vorhergegangener Gerinnung erhalten wird, nur ein Product der analytischen Operation sein könne. Denis hat 83 Analysen von Menschenblut angestellt. Folgende Extreme in den Resultaten verdienen angeführt zu werden.

Blut von Männern.

	Maximum.	Minimum.	Unterschied.	Mittelzahl.
Wasser	0,805	0,732	73	0,767
Eiweifs	0,063	0,0485	14,5	0,057
Farbstoff	0,186	0,1105	75,5	0,149
Faserstoff	0,004	0,002	2	0,00275

Blut von Frauen.

	Maximum.	Minimum.	Unterschied.	Mittelzahl
Wasser	0,848	0,750	98	0,787
Eiweifs	0,0684	0,050	18,4	0,059
Farbstoff	0,1671	0,0714	95,7	0,1277
Faserstoff	0,0031	0,002	1,1	0,0026

Thacheray *) gibt an, das Pfortaderblut vom anderen Venenblut verschieden gefunden zu haben. Es soll dunkler sein als anderes venöses Blut, weniger homogen, soll ein geringeres spec. Gewicht haben, soll eher gerinnen, und mehr Serum und weniger Eiweifs als anderes venöses Blut enthalten. Dessen ungeachtet soll das Serum von Pfortaderblut ein gröfseres spec. Gewicht als gewöhnliches Serum haben, was ein Widerspruch zu sein scheint. Auch soll es in der Wärme schneller coaguliren, das Coagulum sich aber weniger vollständig abscheiden, u. s. w. Diese Versuche scheinen von Jemand angestellt zu sein, der noch zu wenig Erfahrung über das gewöhnliche Verhalten des Blutes besitzt, um eine scharfe Vergleichung anstellen zu können.

Lassaigne **) hat ein milchiges Serum untersucht, nachdem der Blutkuchen daraus weggenommen war. Es enthielt keinen der Bestandtheile der Milch. Seine milchige Beschaffenheit rührte nur von einem, dem Hirnfett ähnlichen, in Menge vorhandenen Fett her.

Barruel's Angabe, dafs man durch den Geruch erkennen könne, von welchem Thier ein Blut herstamme, wenn man es mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure vermischt, ist von Zenneck ***) geprüft

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. X. 45.

**) Journ. de Ch. med. VII. 598.

***) Geiger's Magazin, XXXIII. 68. 172.

prüft worden. Er findet sie richtig, aber schwer mit gehöriger Sicherheit zu bewerkstelligen, gibt jedoch Vorschriften dazu.

Speichel.

Leuchs *) gibt an, dafs wenn man durch Kochen von Stärke mit Wasser bereiteten Stärkekleister mit Speichel vermischt, und gelinde erwärmt, das Gemische bald dünnflüfsig und süfsschmeckend werde, indem sich die Stärke in Zucker verwandle. Mit Stärkepulver geschieht es nicht. Weder Eiweifs, noch Leim, noch das, was beim Hartkochen eines Eies durch Wasser ausgezogen wird, besitzt dasselbe Vermögen. Diese Angabe ist zu prüfen, bevor sie angenommen wird.

Milchsäure.

Mitscherlich **) gibt folgende Methode zur Darstellung reiner Milchsäure an: Man bereitet sich auf bekannte Weise milchsaures Bleioxyd. Die Lösung desselben vermischt man mit schwefelsaurem Zinkoxyd, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und filtrirt das schwefelsaure Blei ab. Die Lösung wird alsdann bis zum Krystallhäutchen abgedampft, worauf milchsaures Zinkoxyd in braunen Krystallen anschiefst. In kaltem Wasser ist es schwerlöslich. Man löst es auf, und läfst es nochmals krystallisiren, wodurch man farblose Krystalle erhält. Das reine milchsaure Zinkoxyd wird in Wasser gelöst, mit Baryt gefällt, das niedergeschlagene Zinkoxyd abfiltrirt und das Barytsalz mit Schwefelsäure zersetzt. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit erhält man die Milchsäure.

Milchzucker.

Löst man, nach Becquerel's Angabe ***), 5 Th. Milchzucker und 5 Th. Kalihydrat in Was-

*) Poggend. Annal. XXII. 623.

**) Lehrbuch der Chemie von E. Mitscherlich, I. 450.

***) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 17. 18.

ser, und setzt 1 Th. Kupferoxydhydrat hinzu, so wird dieses zu einer blauen Flüssigkeit aufgelöst, eben so wie es mit Zucker geschieht; wird aber die Lösung erhitzt, so wird das Oxyd zuerst zu Oxydul und dann zu Metall reducirt, was mit Zucker nicht geschieht. Erhitzt man ferner, nach Demselben, 3 Th. Quecksilberoxyd, 7 Th. Milchzucker, 9 Th. Kalihydrat und 10 Th. Wasser zusammen, so erhält man eine graue, breiige Masse, welche ihre Consistenz dem reducirten Quecksilber verdankt. Man soll damit Quecksilber, ohne Hülfe von Zinn, auf Glas befestigen können, indem man blofs die Masse dünn auf das Glas aufstreicht und erhitzt, um sie spiegelnd zu erhalten.

Ranziges Fett.

Charlot *) hat angegeben, und Bonastre und Dubarraque haben es bestätigt, dafs ranziges Fett, mit einer wäfsrigen Lösung von chlorigsaurem Kalk macerirt, den ranzigen Geruch und Geschmack verliert, dabei aber theilweise verseift wird. Da die ranzige Beschaffenheit eigentlich auf der Entwickelung von Oelsäure zu beruhen scheint, und durch die Sättigung dieser letzteren mittelst einer Basis weggenommen werden kann (wozu man schon längst Magnesiahydrat gebraucht hat), so möchte diese Wirkung auch dem Kalkwasser, welches eine solche Lösung enthält, und nicht blofs dem chlorigsauren Kalk zugeschrieben werden können.

Fett mit Phosphor.

Winkler **) löste Phosphor in geschmolzenem Fett auf, füllte damit ein Porzellangefäfs, überband es mit Wachspapier und feuchter Blase, und liefs es 1½ Jahr stehen. Anfangs roch es nach phosphoriger Säure und leuchtete im Dunkeln. Als

---

*) Journ. de Pharm. XVII. 357. 359.

**) Oken's Isis, Oct. 1831. p. 1062.

es aber wieder geöffnet wurde, waren diese Eigenschaften verschwunden; es war gelb, roch ranzig, röthete Lackmuspapier und war von Phosphorsäure durchtränkt. Es wurde mit seinem 8fachen Gewicht Wassers gekocht und erkalten gelassen. Das Fett war nun weifser und hatte unten an der Oberfläche des Wassers ein braunes, butterartiges Fett abgesetzt, wovon ein wenig in dem Wasser untergesunken war. Dieses war zähe und klebrig, besafs in hohem Grade den Geruch des Gemisches, und war in Aether und in kaltem 82procentigen Alkohol löslich. In der Wärme schmolz es zu einem gelben Liquidum, und hinterliefs beim Verbrennen eine schwarze, schwer verbrennliche Kohle. Ob sie sauer war, wurde nicht untersucht. Im Wasser fand sich Phosphorsäure aufgelöst; allein die damit gebildeten phosphorsauren Salze verkohlten sich beim Erhitzen, und scheinen also etwas Analoges mit der Weinphosphorsäure enthalten zu haben. — Dieser Versuch verdient wiederholt und abgeändert zu werden.

Allantoissäure.

Liebig *) hat eine Portion der von C. G. Gmelin bereiteten und beschriebenen Allantoissäure, die etwas von der von Vauquelin und Buniva abweicht, analysirt. Er fand sie zusammengesetzt aus: Kohlenstoff 31,87, Wasserstoff 3,89, Stickstoff 29,51 und Sauerstoff 34,73, entsprechend der Formel $C^5 N^4 H^8 O^4$; worin also Kohlenstoff und Stickstoff in demselben gegenseitigen Verhältnifs, wie in der Harnsäure, nach Kodweifs's Analyse.

Cantharidin.

Henry und Plisson **) haben das Cantha-

*) Poggend. Annalen, XXI. 34.
**) Journ. de Pharm. XVII. 449.

ridin analysirt, und fanden es zusammengesetzt aus Kohlenstoff 68,56, Wasserstoff 8,43, Stickstoff 9,86, Sauerstoff 13,15.

Krankheitsproducte. Untersuchungen verschiedener Flüssigkeiten von Cholerakranken.

Hermann *) hat während der Cholera-Epidemie zu Moskau eine Untersuchung des Blutes und der Ausleerungen von Cholerakranken angestellt. Er war dabei zu dem sonderbaren Resultat gelangt, dafs gesundes Menschenblut freie Essigsäure enthielte, dafs diese aber bei der Cholera verschwinde, so dafs das Blut im gesunden Zustande sauer, und während dieser Krankheit alkalisch reagire. — Ein Irrthum, der nachher von Allen, die gleiche Untersuchungen anstellten, widerlegt worden ist, indem Alle sowohl das gesunde als das Cholerablut alkalisch fanden. — Bei Untersuchung der Galle fand er, dafs gesunde Galle, in Alkohol aufgelöst, nicht von neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt wurde, wohl aber vom basischen, während umgekehrt *die* Galle von Choleraleichen nicht vom basischen, wohl aber vom neutralen gefällt wurde. Diese Angaben werfen auf Hermann's Untersuchung einen Schatten von Unzuverlässigkeit und von Verdacht, dafs er seine Beobachtungen nicht genug geprüft habe, und sich dabei von einer vorgefafsten theoretischen Ansicht habe leiten lassen. Untersuchungen der Art sind schwieriger als andere, und man kann dreist vorhersagen, dafs jeder, welcher ein Krankheitsproduct zu analysiren anfängt, ohne zuvor viele Erfahrungen über das Verhalten desselben Products im gesunden Zustande gesammelt zu haben, irre geführt werden wird. — Indessen ist durch Hermann's Versuche richtig erwiesen worden, was auch nachher alle Anderen bestätigt haben, dafs während des

*) Poggend. Annalen XXII. 161.

Cholerazustandes das Blut so viel Wasser verliert, dafs es ein gröfseres spec. Gewicht bekömmt, und consistenter und dickflüssiger wird. Zuletzt wird der aufgelöste Faserstoff, in Folge einer anfangenden Gerinnung, gelatinös, und das Blut hört auf, in den Adern zu fliefsen, ehe noch das Leben erloschen ist. Das spec. Gewicht des Urins dagegen war nur 1,006, während es im gesunden Zustande 1,02 bis 1,03 ist. Was durch Erbrechen ausgeleert wird, ist von gleicher Natur mit dem, was durch den Stuhlgang weggeht; es ist sauer und enthält aufserdem Speichelstoff, eine osmazomartige Materie, Schleim und essigsaure und buttersaure Salze. — Das von Cholerakranken ausgebrochene Wasser war schmutzig gelblich, unklar und roch sauer. Sein spec. Gewicht variirte zwischen 1,006 und 1,0035, indem es beim Fortschreiten der Krankheit dünner wurde. Es gerann nicht durch Kochen, woraus Hermann schlofs, dafs es kein Eiweifs aufgelöst enthielt, wiewohl es bekannt ist, dafs eine so verdünnte Eiweifslösung durch Kochen nicht gerinnt. Im Uebrigen fand Hermann darin:

Wasser und Schleim	990,00
Osmazomartige Substanz	6,51
Speichelstoff	1,04
Essigs. und phosphors. Natron mit etwas phosphors. Kalk- und Talkerde . .	1,56
Wasserfreie Essigsäure	0,89.

Er erklärt, keine Spur von freier Salzsäure darin gefunden zu haben, ohne diefs jedoch durch einen einzigen positiven Versuch zu beweisen; z. B. er destillirte die Flüssigkeit; das Destillat war sauer, wurde aber nicht mit salpetersaurem Silber geprüft, sondern mit Kalk gesättigt, eingekocht u. mit Schwefelsäure vermischt, welche den Geruch nach Essig-

säure entwickelte. Wie leicht man hierbei durch den von thierischen Substanzen modificirten Geruch der Salzsäure getäuscht werde, darauf habe ich in meiner Thierchemie aufmerksam gemacht. Indessen hält Hermann das bei dieser Krankheit Ausgebrochene für Magensaft, welcher Umstand für die Theorie der Krankheit von Wichtigkeit sei.

Dulk *) hat während der Cholera-Epidemie in Königsberg über die von Cholerakranken durch Erbrechen und den Stuhlgang ausgeleerten Materien Untersuchungen angestellt. Bekannt mit den Angaben von Hermann, deren Richtigkeit er zu prüfen suchte, erhielt er andere Resultate. Das Ausgebrochene war sauer, die Ausleerungen durch den Stuhlgang alkalisch. Das erstere hatte alle Eigenschaften, welche einen Gehalt an Magensaft bezeichnen. Die freie Säure darin war Salzsäure; als die saure Flüssigkeit in dem einen Falle mit kohlensaurem Baryt, in dem andern mit kohlensaurem Blei gesättigt wurde, so wurde im ersteren Baryt in der Auflösung erhalten, im letzteren aber durchaus kein Bleioxyd, so dafs die Flüssigkeit von Schwefelwasserstoff nicht gefärbt wurde, zum Beweis, dafs sich basisches Chlorblei gebildet hatte. — Eiweifs wurde nicht darin gefunden, und von Galläpfeln wurde sie nur ganz unbedeutend gefällt. Die Stuhlausleerung dagegen enthielt freies Alkali und Eiweifs, und verhielt sich in Allem wie Darmsaft, dem sogar der Kothgeruch fehlte. — Den Harn fand Dulk eben so verdünnt wie Hermann. Die Zusammensetzung des Harns schien nur darin verändert, dafs er weniger Substanzen, und namentlich weniger Harnstoff, der jedoch nicht ganz fehlte, aufgelöst enthielt.

*) Die Cholera von Dr. L. W. Sachs, p. 345.

Mialhe und Joret *) haben zwei Fälle von Gastrodynie angeführt, in welchen sie die ausgebrochene saure Masse gesammelt, destillirt, das saure Destillat mit Kali gesättigt, zur Trockne verdunstet und mit Schwefelsäure versetzt haben, wobei sie alsdann den Geruch der Essigsäure bemerkt haben wollen. Ohne zu bestreiten, daſs sich dieſs wirklich so verhalten habe, so glaube ich doch keinesweges, daſs diese Angabe beweist, daſs die Säure Essigsäure ist; denn bekanntlich beklagen sich die Kranken darüber, daſs nach solchem Erbrechen ihre Zähne stumpf werden; dieſs kann aber Essig von einer Concentration, wie sie im menschlichen Körper möglich ist, nicht bewirken. Sie fanden übrigens, daſs das Destillat die Silberauflösung fällte, aber die Menge des Niederschlags schien ihnen in keinem Verhältniſs mit der Menge des nach dem Sättigen und Abdampfen erhaltenen Salzes zu stehen. Die Frage wird nicht eher entschieden, als bis man die Säure im Salze erkennt.

Ausgebrochene Materie bei Gastrodynie.

Lassaigne **) fand die bei einem Pferde theils in der Lunge, theils in der Leber gefundenen Tuberkeln zusammengesetzt aus:

Tuberkeln bei einem Pferde.

	Lunge.	Leber.
Coagulirtem Eiweiſs	40	50
Phosphorsaurem Kalk	35	45
Kohlensaurem Kalk	9	4
In Wasser löslichen Salzen	16	1,

letztere waren Kochsalz und kohlensaures Natron.

Trevet ***) hat eine Concretion aus einem Hoden eines 60jährigen Mannes untersucht. Sie

*) Journ. de Pharm. XVII. 622.
**) Journ. de Ch. med. VII. 694.
***) A. a. O. pag. 107.

bestand aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk, mit einer kleinen Menge nicht genau bestimmter thierischer Materie.

Desinfection durch Wärme.

Bei den zur Abwehrung der Cholera errichteten Quarantaine-Anstalten stellte sich der Uebelstand heraus, dafs viele Waaren, wenn sie zur sicheren Zerstörung des Ansteckungsstoffes einer hinreichenden Einwirkung von Chlorgas ausgesetzt werden, bedeutend Schaden leiden. Diefs veranlafste Henry *) in Manchester, Versuche anzustellen, den Ansteckungsstoff durch Erhitzen zu zerstören. Er zeigte zuerst, dafs die meisten Waaren von einer bis zu +100° gehenden trocknen Wärme nicht beschädigt werden, und dafs, wenn eine Veränderung daran bemerkt wird, diefs nur eine Folge des Austrocknens ist, wie z. B. bei Baumwolle, die dadurch spröde wird, was aber Alles wieder verschwindet, sobald die natürliche Feuchtigkeit aus der Luft wieder aufgenommen ist. Die Versuche, die er über verschiedene Ansteckungsstoffe anstellte, wie z. B. von Kuhpocken, Scharlach, haben gezeigt, dafs diese, durch Einwirkung einer Temperatur von 80° bis 90°, das Vermögen, die Ansteckung weiter fortzupflanzen, verloren hatten. Diese Idee ist von grofser Wichtigkeit, und verdient, zur Erlangung sicherer Resultate, weiter verfolgt zu werden.

Producte von der Veränderung von Thierstoffen. Knochengallerte.

Schon vor einiger Zeit hatte d'Arcet eine verbesserte Methode, aus Knochen die Gallerte auszuziehen, erfunden; sie besteht darin, dafs von Fett befreite, zerkleinerte Knochen dem Dampfe von kochendem Wasser ausgesetzt werden, in einem eigenthümlichen Apparat, worin der Wasserdampf von

---

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. X. 363. XI. 48.

den bis zu seiner Temperatur erhitzten Knochenspähnen condensirt, und in eine Auflösung von Leim verwandelt wird, welche unten aus dem Apparate ausfliefst. Auf diese Weise wird, mit geringen Kosten, eine Gallert-Auflösung erhalten, die auf d'Arcet's Vorschlag in mehreren Hospitälern und Armenanstalten zur Suppe gebraucht wird. Gegen diese Anwendung sind mehrere Einwürfe gemacht worden, unter anderen von einem Arzte Donné, der erklärt, dafs diese Auflösung, wenn sie allein angewendet werde, durchaus nicht nährend sei, wie auch aus den von ihm an sich selbst angestellten Versuchen hervorgehe. Diefs gab zu mehreren Untersuchungen Anlafs, aus welchen das schon längst bekannte Resultat hervorging, dafs kein ungemischtes Nahrungsmittel zum Bedarf des Körpers hinreicht, der stets ein Gemenge von mehreren bedarf, wenn alle verschiedenen lebendigen Theile richtig ernährt werden sollen. Vor Anderen hat Edwards durch klug angestellte Versuche erwiesen, dafs ein Mensch, der von Knochengallerte und Brod lebt, dadurch sein Gewicht beibehalten kann, während diefs mit Brod allein nicht der Fall ist; ein noch im Wachsen begriffener junger Hund bleibt jedoch bei einer solchen Diät im Wachsthum zurück, und nimmt in mehreren Monaten unbedeutend an Gewicht zu. Bekommt er aber Brod und Suppe von gekochtem Fleisch, so fährt er zu wachsen fort, dem zufolge also die Suppe von gekochtem Fleisch nährende Bestandtheile enthalten mufs, die nicht in der Knochengallerte enthalten sind, und nicht aus dem gelatinirenden Theil darin bestehen. Ich führe diesen Umstand um so mehr an, weil er eine practische Bestätigung dessen ist, was ich, auf den Grund der chemischen Untersu-

chung der Knochen und des Fleisches, bereits vor 25 Jahren zu erweisen suchte *).

Paraffin aus Thierstoffen.

Reichenbach **) hat gezeigt, daſs in dem bei der Destillation von Thierstoffen überdestillirten ammoniakalischen Theer Paraffin und Eupion enthalten sind, gleich wie es bei dem aus Pflanzenstoffen erhaltenen Theer der Fall ist, nur daſs ersterer weniger Paraffin und mehr Eupion, als der von der trockenen Destillation des Holzes abstammende Theer enthält. Im thierischen Brandöl hat Reichenbach noch ein anderes Fett gefunden, welches er Cholesterin nennt und für identisch mit dem Gallenfett hält, indem es, nach seiner Meinung, nicht ein Product, sondern ein Educt von der Destillation sei. Man erhält es auf folgende Weise: Man destillirt rohes Dippel'sches Oel aus einer Retorte bis zur Trockne. Das Destillat wird rectificirt. Das erste Drittheil, ein dünnflüssiges Oel, wird besonders genommen; es enthält nichts von dem gesuchten Stoff. Die zuletzt übergehenden $\frac{2}{3}$ werden wiederum umdestillirt, und das zuerst kommende leichte Oel abgenommen. Diese Operation wird so oft wiederholt, als man noch leichtes Oel bekommt. Alsdann wird das Destillat mit seinem 5- bis 6fachen Volumen Alkohol von 0,82 spec. Gewicht vermischt und gut zusammengeschüttelt. Eupion und Paraffin werden abgeschieden; die Alkohollösung wird alsdann einige Grade unter 0° abgekühlt, wobei das Fett herauskrystallisirt. Es muſs ohne Erwärmung abgeschieden und die Krystalle bei demselben Kältegrad ausgepreſst werden.

*) Föreläsningar i Djurkemien. Stockholm 1808. T. II. p. 132 u. 180.

**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 273. II. 129, 273, 502.

Sie enthalten noch so viel Brandöl, dafs sie beim geringsten Erwärmen schmelzen. Um sie ganz rein zu erhalten, werden sie noch einige Male aufgelöst, umkrystallisirt und ausgeprefst. Dieser Körper hat folgende Eigenschaften: Er ist weifs, in dünnen Kanten durchscheinend, geschmack- und geruchlos, spröde, im Bruche dicht, und fühlt sich fettig an. Sein spec. Gewicht ist 0,9256. Er schmilzt bei +100° und kocht bei +350°, wobei der gröfste Theil unverändert überdestillirt. Ein Theil wird braun und zersetzt, aber allem Anschein nach nur auf Kosten der Luft. Im geschmolzenen Zustand ist er durchsichtig; beim Erstarren krystallisirt er. Geschmolzen macht er auf Papier Fettflecken. Beim Siedepunkt läfst er sich entzünden, und brennt mit klarer Flamme ohne Rauch und ohne Rückstand. Vermittelst eines Dochtes brennt er wie Wachs oder Talg. Mit Mennige oder Quecksilberoxyd erhitzt, färbt er sich braun, unter Reduction des Metalles. In Wasser ist er unlöslich, in kaltem Alkohol wenig löslich, in kochendem nach allen Verhältnissen. Beim Verdunsten der Lösung schiefst er in strahligen oder blättrigen Krystallen an. Er ist in Aether und in Schwefelkohlenstoff löslich, und wird nicht durch Alkohol daraus gefällt. Er verbindet sich begierig mit Chlor, Brom und Jod. Mit Chlor schmilzt er und wird grüngelb. In der Wärme kann ein Theil Chlor ausgetrieben werden, ein anderer Theil bleibt damit chemisch verbunden. Die Verbindungen mit Brom und mit Jod sind fest. Wie andere Fette, löst er Schwefel und Phosphor auf. Mit concentrirter Schwefelsäure verbindet er sich; durch Wasser wird er daraus gefällt. Die Verbindung ist gelatinös; beim Erhitzen zersetzen sie sich gegenseitig. Von verdünnter Salpetersäure wird er nicht

angegriffen. Mit concentrirter schmilzt er und wird flüssig. Er nimmt dabei einen Theil Säure aus der Flüssigkeit auf, welche erstere er hartnäckig zurückhält, ohne sonst eine Veränderung zu erleiden. Salzsäure, Essigsäure und andere Pflanzensäuren wirken nicht besonders darauf. Eben so wenig kaustische Alkalien; aber Kalium, damit zusammengeschmolzen, verwandelt sich in wasserfreies Kali, welches mit dem Rückstand verbunden bleibt. Die Masse wird gelatinös und schmilzt bei +30°. Wasser zieht Kali aus und läfst das Fett unverändert zurück. Es verbindet sich mit fetten und flüchtigen Oelen, Campher, Harz, Thierfett und Brandfett aller Art. Zu gleichen Theilen mit Colophonium zusammengeschmolzen, wird es bei +30° flüssig und gesteht krystallinisch. — Vergleicht man alle diese Eigenschaften mit denen des Cholesterins, namentlich die, mit Salpetersäure keine Cholesterinsäure zu geben, so findet man hinreichende Gründe, diesem Brandfett einen anderen Namen als Cholesterin zu geben.

Zuletzt habe ich noch hinzuzufügun, dafs Reichenbach eine ausführliche Untersuchung *) über Unverdorben's Salzbasen aus dem Dippel'schen Oel angestellt hat, und dafs es ihm durchaus nicht hat glücken wollen, weder auf die von Unverdorben angegebene Art, noch auf anderen von ihm selbst versuchten Wegen, einen dem Odorin, Animin etc. ähnlichen Körper zu erhalten. Er zieht hieraus den Schlufs, dafs diese Körper nicht existiren, und dafs sich Unverdorben's Arbeit auf Irrthümer gründe. — Da ich von Unverdorben Odorin und Animin erhalten habe, welche die von ihm angegebenen Eigenschaften besitzen, so kann ich in Reichenbach's Untersuchung nur den Beweis finden, dafs diese Basen nicht so leicht zu erhalten sind, und dafs die Darstellungsmethode einer näheren Bestimmung bedarf. Jedenfalls mufs sich Unverdorben hierdurch aufgefordert sehen,

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 464. II. 46.

die Ursache dieser Verschiedenheit in den Resultaten nachzuweisen.

Geologie.

Auf v. Humboldt's Veranlassung sind an vielen Stellen im Preufsischen Staate Versuche über die Temperatur-Aenderung in der Tiefe von Gruben angestellt worden, über deren Resultat Gerhard *) einen ausführlichen Bericht geliefert hat. Sie stimmen alle darin überein, dafs sie die Zunahme der Temperatur bestätigen, wiewohl die Gröfse dieser Zunahme für eine bestimmte Tiefe, zufolge einer Menge von Nebenumständen, sehr veränderlich war, z. B. zwischen 77 und 454 Paris. Fufs für 1° R. Die Mittelzahl war 208 Paris. F. auf 1 Grad Reaumur, oder 166½ auf 1 Gr. Celsius.

Ein hierher gehörender Versuch ist auch von Magnus **) angestellt worden, in einem Bohrloch bei den 4 Meilen von Berlin entfernten Rüdersdorffer Kalkbrüchen. Magnus erfand zu diesem Endzweck ein Maximumthermometer von der Einrichtung, dafs von zwei gleichgehenden Thermometern das eine oben eine Oeffnung hat, durch welche es mit Quecksilber fast vollgefüllt wird; dieses wird in ein geeignetes Futteral eingeschlossen und in das Bohrloch eingesenkt. Indem das Quecksilber steigt, fliefst der Ueberschufs davon aus, so dafs sich das Thermometer bei der Temperatur, die es bekommt, gerade voll erhält. Vergleicht man alsdann nach dem Versuche den Stand beider Thermometer bei einer niedrigeren Temperatur, so ist daraus leicht zu berechnen, bei welcher Temperatur das Thermometer mit dem darin enthaltenen Quecksilber wieder voll wird. Magnus fand bei 380 Fufs Tiefe +17°,1, bei 500 Fufs +17°,75, und bei 655 Fufs

*) Poggend. Annal. XXII. 497.
**) A. a. O. XXII. 149.

Tiefe +19°,8, was ungefähr 100 Fufs für jeden Grad, um welchen die Temperatur steigt, ausmacht.

Versuche mit gleichem Resultat sind von Fox*) auf den Gruben in Cornwall angestellt worden, wo man die Grubenwasser um so wärmer findet, aus je gröfserer Tiefe sie kommen.

Die Geologie ist auch im Laufe von 1831 mit Untersuchungen über geologische Beschaffenheit einzelner Stellen bereichert worden, worüber natürlicher Weise an diesem Orte keine Rechenschaft abgelegt werden kann.

Von Schriften allgemeinen geologischen Inhalts vom J. 1831 glaube ich vorzugsweise die: Sections and Views illustrative of geological phenomena, af H. L. de la Beche, nennen zu müssen. Dieses Werk enthält 40 lithographirte und colorirte Tafeln von geologischen Thatsachen.

Im Laufe des Jahres haben die Zeitungen der Entstehung eines Vulcans im Mittelländischen Meere, zwischen Sicilien und der afrikanischen Küste, Erwähnung gethan. Er ist nun wieder versunken, indem an der Stelle dieselbe Untiefe geblieben ist, die schon früher unter dem Namen Nerita bekannt war, und die gänzlich aus losen vulcanischen Producten besteht, zum Beweis, dafs sie sich wahrscheinlich nicht zum erstenmal aus dem Meere erhoben hat. Der Vulcan hatte 2200 Fufs im Umkreis, und sein Gipfel war ungefähr 200 Fufs über der Meeresfläche. Im Innern hatte er einen Krater mit Wasser gefüllt, welches kochte und rauchte; hier und da entwickelte sich schwefligsaures Gas. Das Wasser im Krater war Meerwasser und schien mit dem Meere in gleichem Niveau zu stehen. Es war, gleich dem Meerwasser rund herum, sehr sauer.

---

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. IX. 94.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.

